

Neue Heterokumulene und Carbene

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
(Fachbereich Chemie)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Raimund Ruppel
aus Fulda

Gießen 1999

D 26

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Laqua

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Askani

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1999

INHALTSVERZEICHNIS

A	EINLEITUNG	1
1	Heterokumulene und Carbene – reaktive Zwischenstufen	1
2	Methodik und Nachweis	1
3	Oxide, Sulfide und Sulfidoxide des Kohlenstoffs	4
3.1	Allgemeines	4
3.2	Monoxide $:(C)_n=O$	5
3.3	Dioxide $O=(C)_n=O$	7
3.4	Sulfidoxide $O=(C)_n=S$	10
3.5	Monosulfide $:(C)_n=S$	12
3.6	Disulfide $S=(C)_n=S$	13
4	Verbindungen der Zusammensetzung C_nN_2	16
5	Zielsetzung	17
B	ALLGEMEINER TEIL	19
1	Thioxoethenon C_2OS	19
1.1	Motivation	19
1.2	Theoretische Betrachtungen – die C_2OS -Energiehyperfläche	20
1.3	Photoreaktion von CS mit Kohlenmonoxid	26
1.3.1	Darstellung und Eigenschaften von Kohlenstoffmonosulfid CS	26
1.3.2	IR-Spektrum von Thioxoethenon	27
1.3.3	UV-Spektrum von Thioxoethenon	33
1.4	Resümee	34

2	Thioxoethenyliden C_2S	36
2.1	Motivation	36
2.2	Theoretische Betrachtungen – die C_2S -Hyperfläche	37
2.3	Photochemie von C_3S_2	41
2.3.1	Darstellung und Eigenschaften von C_3S_2 /Ar-Gasmischungen	41
2.3.2	Photolyse einer C_3S_2 /Ar-Matrix	42
2.3.2.1	Photolyseprodukte aus monomerem C_3S_2	42
2.3.2.2	Aufspaltungen der IR-Signale von C_2S und CS – van-der-Waals-Komplexe I	47
2.3.2.3	Photolyseprodukte aus zwei Molekülen C_3S_2	50
2.3.3	Photolyse einer C_3S_2 /Xe-Matrix	54
2.4	Photochemie von C_3OS	55
2.4.1	Vorbemerkungen	55
2.4.2	Darstellung von C_3OS	55
2.4.3	Photolyse einer C_3OS /Ar-Matrix	57
2.4.4	Aufspaltungen der IR-Signale von C_2S und CO – van-der-Waals-Komplexe II	62
2.4.5	Photolyse einer C_3OS /Xe-Matrix	64
2.5	UV-Spektrum von Thioxoethenyliden	66
2.6	Resümee	69
3	Versuche zur Darstellung von C_6O_2 und C_5O	71
3.1	Vorbemerkungen	71
3.2	Theoretische Betrachtungen	72
3.3	Synthese der Vorläufer 76 und 77	75
3.4	Matrixversuche zur Darstellung von C_6O_2 und C_5O	76
3.4.1	Experimente mit Dicarbonsäurechlorid 76	76
3.4.1.1	Photolyse von 76	76
3.4.1.2	Pyrolyse von 76	79
3.4.2	Experimente mit Dimethylester 77	84
3.4.2.1	Photolyse von 77	84
3.4.2.2	Pyrolyse von 77	85
3.5	Resümee	87

4	Dicyancarben und seine Isomere	89
4.1	Vorbemerkungen.....	89
4.1.1	Bisherige Arbeiten zu Dicyancarben C_3N_2	89
4.1.1.1	Experimentelle Studien.....	89
4.1.1.2	Theoretische Studien.....	90
4.1.2	Motivation.....	91
4.2	Dicyancarben	91
4.2.1	Theoretische Betrachtungen I	91
4.2.2	Synthese von Dicyandiazomethan	94
4.2.3	Matrix-Experimente mit Dicyandiazomethan.....	95
4.2.3.1	Photolysen in Ar	95
4.2.3.2	Pyrolysen und Photolysen in anderen Matrixmaterialien	97
4.2.3.3	UV-Spektrum von Dicyancarben.....	102
4.3	Photochemie von Dicyancarben	104
4.3.1	Theoretische Betrachtungen II - die C_3N_2 -Hyperfläche	104
4.3.1.1	Mögliche Photoisomere von Dicyancarben	104
4.3.1.2	Weitere C_3N_2 -Isomere	106
4.3.2	Matrix-Photolyse von Dicyancarben	108
4.3.2.1	IR-Spektren von C_3N_2 -Isomeren.....	108
4.3.2.2	UV-Spektren von C_3N_2 -Isomeren.....	114
4.4	Resümee.....	116
C	ZUSAMMENFASSUNG	118
D	EXPERIMENTELLER TEIL	120
1	Allgemeines	120
1.1	Apparatur für die Inertgas-Matrixexperimente	120
1.2	Spektrometer	120
1.3	Photolyse-Vorrichtungen	121
1.4	Pyrolyse-Vorrichtungen.....	121

1.5	Gase und Lösungsmittel.....	122
1.6	<i>ab initio</i> -Berechnungen.....	123
2	Beschreibung der Versuche.....	123
E	<i>AB INITIO</i> -DATEN AUSGEWÄHLTER SPEZIES	132
F	LITERATURVERZEICHNIS.....	156
G	FORMELVERZEICHNIS.....	164

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

a.	auch
a. u.	atomic units
Abb.	Abbildung
Aufl.	Auflage
Bd.	Band
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CAS	complete active space
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
engl.	englisch
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
et al.	et alteri
exp.	experimentell
Fa.	Firma
FT	Fourier-Transform
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
Hrsg.	Herausgeber
IR	Infrarot
ISC	Inter System Crossing
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
korr.	korrigiert
max.	maximal
MO	Molekülorbital
MWE	Mikrowellenentladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NRMS	Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie
o.	oben
o. g.	oben genannt
Q	Quintett
rel.	relativ
s.	siehe
S	Singulett
S.	Seite
T	Triplett
Tab.	Tabelle
TD	time dependent
THF	Tetrahydrofuran
u.	unten
u. a.	unter anderem
UV/VIS	Ultraviolett/sichtbar
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

A EINLEITUNG

1 Heterokumulene und Carbene – reaktive Zwischenstufen

Heterokumulene und Carbene gehören zu Verbindungsklassen, die häufig als hochreaktive Intermediate bei chemischen Umwandlungen auftreten. In der Aufklärung der Mechanismen dieser Reaktionen besteht eine der zentralen Herausforderungen der Chemie, da nur die genaue Kenntnis des Ablaufs einer Umsetzung deren gezielte Kontrolle und Manipulation ermöglicht. Die erhöhte Reaktivität der unter Normalbedingungen nur kurzzeitig existierenden Spezies liegt in ihren Strukturen begründet, die für synthetisch und analytisch arbeitende Chemiker wie für Theoretiker gleichermaßen reizvolle Fragestellungen bereithalten. Erstere interessieren sich für Darstellungs- und Nachweismöglichkeiten dieser Verbindungen mit oftmals ungewöhnlichen Eigenschaften, letztere bemühen sich um die Aufklärung der molekularen und elektronischen Strukturen sowie der energetischen Verhältnisse bei ihrem Auftreten. Theoretische Vorhersagen und experimentelle Befunde wirken dabei in diesem Teilgebiet der Organischen Chemie häufig sehr erfolgreich zusammen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Kumulenen, bei denen neben Kohlenstoff ausschließlich die Heteroatome O, S oder N an den Verbindungen beteiligt sind. Sauerstoff- und schwefelhaltige Vertreter dieses Typs lassen sich unter den Substanzklassen der Oxide, Sulfide und Sulfidoxide des Kohlenstoffs zusammenfassen. Ein Überblick über dieses Gebiet findet sich in Kap. A 3. Die stickstoffhaltigen Kumulene folgen einer anderen Systematik. Hier kann es zur Ausbildung von Carben-Strukturen kommen, die als Spezies mit Elektronen-Sextett am nicht endständigen Kohlenstoff besondere Beachtung verdienen. Kap. A 4 liefert eine Übersicht über Verbindungen dieses Typs mit zwei N-Atomen.

Mehrere Heterokumulene – wie auch die „nackten“ Kohlenstoff-Ketten – wurden in den vergangenen Jahren in interstellaren Wolken identifiziert. Eine tragende Rolle von diesen Verbindungsklassen bei der Genese im Weltraum vorkommender Materie ist daher sehr wahrscheinlich. Ohne spektroskopische und theoretische Studien wären derartige Erkenntnisse häufig nicht möglich gewesen.

2 Methodik und Nachweis

Eine ideale Methode für die Erzeugung und den Nachweis solch reaktiver Spezies, wie sie die meisten Heterokumulene und Carbene darstellen, ist deren Isolation in einem inerten

Festkörper, der sog. Matrix. Die erste Veröffentlichung über die Matrixisolationstechnik stammt aus dem Jahr 1942 von Lewis und Lipkin.^[1] Als geistige Urheber der Methode werden jedoch gewöhnlich Porter *et al.*^[2] sowie Pimentel *et al.*^[3] genannt, die 1954 die drei grundlegenden Bedingungen für eine erfolgreiche Matrixisolierung hochreaktiver Teilchen formulierten: (a) Der verwendete Festkörper muß gegenüber den eingebetteten Substanzen chemisch inert sein, (b) die Moleküle müssen einzeln isoliert vorliegen, was durch ausreichend niedrige Substrat-Konzentrationen erreicht werden kann, und (c) die Diffusion im Festkörper muß durch Anwendung entsprechend niedriger Temperaturen unterdrückt werden. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, hat man auf engstem Raum diejenigen Verhältnisse simuliert, unter denen transiente Spezies auch in der Natur eine erhöhte Lebensdauer besitzen: die große räumliche Entfernung voneinander aufgrund der extrem hohen Verdünnung der Materie in weiten Teilen des Weltraums bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, eine Matrix mit den gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Die zu untersuchenden Spezies können in der Gasphase aus geeigneten Vorläufersubstanzen z. B. durch Pyrolyse oder Entladungsreaktionen *extern* generiert und zusammen mit einem Überschuß an Matrixmaterial auf dem gekühlten Matrixträger ausgefroren werden. Der zweite Weg besteht darin, die Vorläufermoleküle zunächst durch Cokondensation mit dem Matrixbildner zu isolieren und anschließend durch Einstrahlen von Energie die Bildung der transienten Teilchen *in situ* zu induzieren. In diesem Fall können die im gleichen Matrixkäfig eingeschlossenen Spezies Rück- oder Folgereaktionen miteinander eingehen, die sich wiederum meist durch äußere Energiezufuhr auslösen lassen. Gleiches gilt für eine Variante der Matrixtechnik, die eine Dotierung des Wirtsgitters mit einem reaktiven Substrat beinhaltet: Aufgrund der statistischen Verteilung gelangen bei der Deponierung einzelne Substratmoleküle in die unmittelbare Nähe eines Eduktteilchens oder anderweitig erzeugter Gast-Spezies und eröffnen so zusätzliche Reaktionskanäle.

Die häufigsten zum Nachweis der reaktiven Verbindungen verwendeten Methoden sind die IR- und die UV/VIS-Spektroskopie (seltener auch Raman-Spektroskopie). Hier bestimmen die spektroskopischen Eigenschaften des Matrixmaterials, welches der Verfahren anwendbar ist. In den Anfängen der Matrixisolutions-Spektroskopie wurden zunächst Gemische organischer Lösungsmittel (z. B. Ether/*iso*-Pentan/Ethanol) als Matrixbildner benutzt, wobei die Untersuchungen meist auf UV-spektroskopische Messungen beschränkt blieben. IR-Spektren waren in diesen Fällen wegen der starken Eigenabsorptionen der Wirtverbindungen nur in kleinen Spektralbereichen zugänglich. Die Entwicklung von Tieftemperatur-Kryostaten, die den Matrixträger auf ca. 6 bis 10 K abkühlen können, ermög-

licht mittlerweile routinemäßig die Verwendung fester Edelgase oder auch von Stickstoff als Matrixmaterialien, die im infraroten Spektralbereich keine störenden Absorptionen aufweisen. Eine weitere wichtige Nachweismethode zur Untersuchung von Heterokumulenen und Carbenen ist die Matrix-ESR-Spektroskopie. Sie ermöglicht u. a., den Triplett-Zustand eines Moleküls direkt nachzuweisen, der z. B. bei Chalkogen-Heterokumulenen mit geradzahligem C-Atomzahl von der einfachen MO-Theorie gefordert wird (s. Kap. A 3.1). Zu der Entwicklung der Matrixisolationstechnik sowie ihren Anwendungsgebieten sind zahlreiche Monographien^[4–9] und Übersichtsartikel^[10–15] erschienen.

Die Verhältnisse in einer Matrix haben einen bedeutenden Einfluß auf die beobachteten Infrarot-Spektren. Da die eingeschlossenen Teilchen isoliert vorliegen und die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Matrixmaterial gering bis nicht vorhanden sind, ähneln die Spektren den in der Gasphase aufgenommenen. Die tiefen Temperaturen und das starre Wirtsgitter unterdrücken zusätzlich die Rotationen der Moleküle, so daß man meist sehr scharfe Absorptionsbanden mit geringer Halbwertsbreite erhält. Die resultierenden Signalmuster lassen sich gut mit den durch quantenmechanische Rechenverfahren ermittelten Linienspektren vergleichen. *Ab initio*-Berechnungen werden demnach in zunehmendem Maße für den Strukturbeweis eines beobachteten, reaktiven Teilchens herangezogen. Gelegentliche Signalaufspaltungen sind häufig auf unterschiedliche Umgebungen der absorbierenden Moleküle zurückzuführen, die aus verschiedenen Matrixkäfigen (engl.: *sites*) oder aber Wechselwirkungen mehrerer im gleichen Käfig eingeschlossener Teilchen resultieren. Im ersten Fall kann man die Aufspaltung durch leichtes Erwärmen der Matrix (z. B. bei Argon auf ca. 30 K) meist verringern oder beseitigen.

Im Gegensatz zu den vereinfachten Matrix-IR-Spektren sind die Banden der Matrix-UV-Spektren im Vergleich zu Gasphasenmessungen oftmals verbreitert. Ursache hierfür sind Wechselwirkungen der Elektronenhüllen der eingeschlossenen Verbindungen mit denen der Käfigteilchen. Auch die UV-Spektren werden durch Vergleich mit theoretisch berechneten Elektronenübergängen gelegentlich zur Unterstützung eines Strukturbeweises herangezogen. Ein wichtiger zusätzlicher Aspekt der Messungen im UV-Bereich ist die Tatsache, daß die beobachteten Absorptionen Hinweise auf die Lichtwellenlängen geben können, die eventuell zum Auslösen von photochemischen Reaktionen nötig sind.

3 Oxide, Sulfide und Sulfidoxide des Kohlenstoffs

3.1 Allgemeines

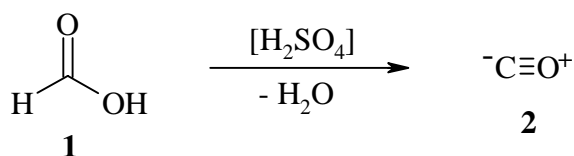
Die zur Klasse der Heterokumulene zählenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs lassen sich unter der allgemeinen Formel XC_nY zusammenfassen, wobei X und Y für ein O- oder S-Atom sowie ein freies Elektronenpaar* stehen können. Wie die Bezeichnung Heterokumulene schon andeutet, handelt es sich um Systeme mit kumulierten Doppelbindungen, die in der Regel eine lineare Struktur annehmen sollten. Die Enden dieser Kohlenstoff-Ketten können mit einem Heteroatom (Sauerstoff oder Schwefel) besetzt sein, das ebenfalls doppelt gebunden im Sinne einer Oxo- oder Thioxogruppe vorliegt. Ein unbesetztes Ende wird von einem divalenten Kohlenstoffatom gebildet und weist daher carbenoiden Charakter auf. Für eine ungerade Anzahl von C-Atomen sind in diesem Fall auch polyacetylenische Grenzstrukturen denkbar, bei denen abwechselnd Dreifach- und Einfachbindungen ausgebildet werden und in Analogie zum CO-Molekül Ladungen an den Kettenenden sitzen. Wie die bisher beobachteten Bindungslängen anzeigen,^[16–18] scheinen diese Grenzstrukturen nur eine untergeordnete Rolle bei der Beschreibung von Verbindungen des Typs $:(\text{C})_n=\text{X}$ zu spielen. Eine kürzlich erschienene theoretische Studie, die sich ausführlich mit den Bindungsverhältnissen in Chalkogen-Heterokumulenen befaßt, kommt jedoch zu einem gegensätzlichen Ergebnis und bevorzugt den Terminus „Heteropolyacetylene“.^[19]

Die elektronische Struktur der Heterokumulene zeigt eine Besonderheit: Aufgrund der linearen Atomanordnung sind die π -Orbitale paarweise entartet. Für die HOMOs bedeutet dies, daß bei geradzahligem n nur zwei Elektronen für die Besetzung zur Verfügung stehen. Nach der Hundschen Regel ergibt sich für diese Moleküle ein Diradikal mit Triplett-Grundzustand, analog zum wohlbekannten Sauerstoff-Molekül O_2 . Ist n dagegen ungerade, können die HOMOs vollständig besetzt werden, und es ergibt sich ein Singulett-Grundzustand. Die Alternanz zwischen beiden Multiplizitäten bei wachsender Kettenlänge spiegelt sich in der Reaktionsfreudigkeit bzw. Stabilität der entsprechenden Verbindungen wider. Als Hauptreaktionen der Kumulene sind Polymerisationen der Doppelbindungen zu erwarten.

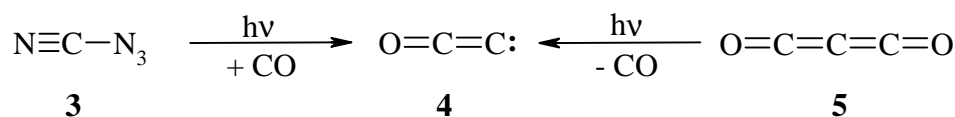
* Für die hier nicht betrachteten kettenförmigen Kohlenstoff-Cluster C_n ($\text{X} = \text{Y} = \text{e}^-$ -Paar) gelten folgende Aussagen in vergleichbarem Maße.

3.2 Monoxide $:(C)_n=O$

Das einfachste denkbare Heterokumulen ist das Kohlenmonoxid (**2**), das schon sehr lange bekannt und demzufolge gut untersucht ist.^[20] Es ist aus den Elementen oder aus Kohlendioxid darstellbar, aber auch organische Verbindungen wie z. B. Ameisensäure (**1**) sind für seine Erzeugung geeignet. Elektronisch weist es die gleiche Struktur auf wie das Stickstoff-Molekül N_2 , da die beiden Atome durch eine Dreifachbindung miteinander verknüpft sind. CO bildet somit neben CS (s. Kap. A 3.5) eine der beiden Ausnahmen vom oben geschilderten, kumulenischen Bindungsprinzip.*



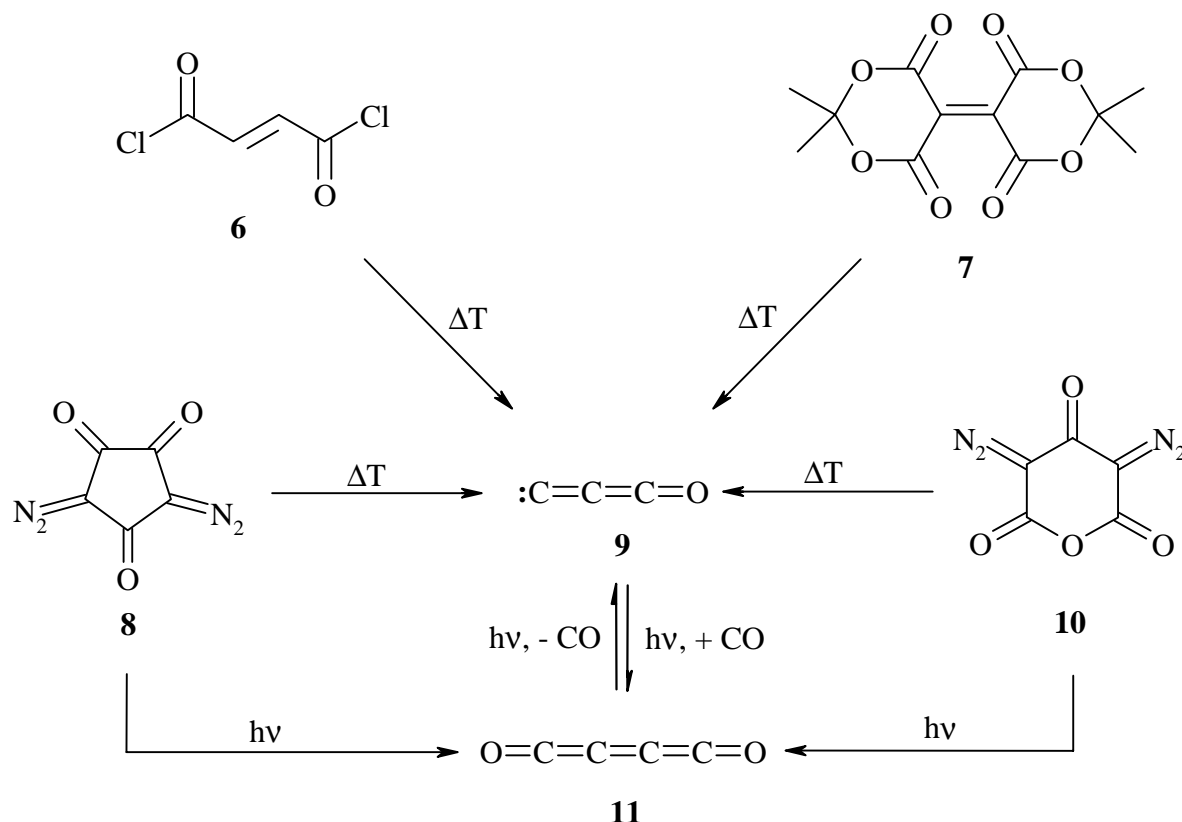
Im Jahr 1965 wurde die Gruppe der Kohlenmonoxide erstmals erweitert: Jacox *et al.* photolysierten Cyanazid (**3**) in Gegenwart von CO in einer Argon-Matrix und wiesen das gebildete Oxoethenyliden (**4**) IR-spektroskopisch nach.^[21] Einen zweiten Zugang zu **4** fanden die gleichen Autoren mit der CO-Abspaltung aus C_3O_2 (**5**). Das bei diesen Versuchen beobachtete UV-Spektrum konnte durch Messungen in der Gasphase besser aufgelöst und analysiert werden.^[22] Zahlreiche Publikationen beschäftigten sich mit der Photolyse von **5** bei verschiedenen Wellenlängen, die zu niedrigen angeregten Elektronenzuständen von C_2O (**4**) führen kann.^[23–31] Monoxid **4** scheint auch bei Verbrennungsvorgängen von Kohlenwasserstoffen eine große Rolle zu spielen. Durch das ESR-Spektrum ließ sich der vorausgesagte Triplett-Zustand des Moleküls experimentell nachweisen.^[32] C_2O fand sich darüber hinaus ebenso wie CO als Bestandteil der interstellaren Materie.^[33]



Bei der Photolyse von C_3O_2 benutzten Jacox *et al.* erstmals eine der wichtigsten Synthesestrategien für Kumulene, die nur ein Chalkogenatom tragen: die Abspaltung einer CO-Einheit aus der homologen Verbindung mit zwei Heteroatomen.

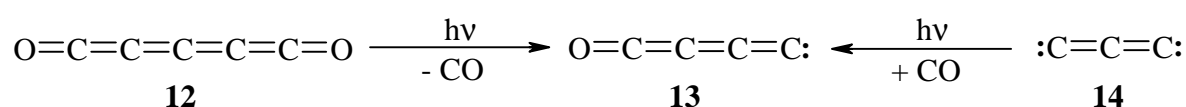
* Die Valenzstrichformeln von CO und CS werden im folgenden der Einfachheit halber ohne Ladungen verwendet.

1971 erhielten DeKock und Weltner nach der Reaktion von Graphitdampf mit CO einen ersten IR-spektroskopischen Hinweis auf C_3O (**9**).^[34] 1984 konnte C_3O im interstellaren Raum nachgewiesen werden,^[35] und in den Jahren darauf wurden weitere Zugangswege zu diesem Molekül erschlossen.^[16,36–39]



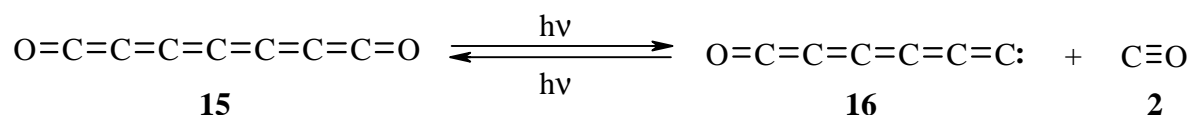
Über das Mikrowellenspektrum ermittelten Brown *et al.* die Struktur von **9**^[16] und 1991 erschien eine umfassende theoretische Studie in Verbindung mit einem detaillierten Matrix-IR-Spektrum.^[40] Auch hochauflösende FTIR-Messungen in der Gasphase wurden an C_3O vorgenommen.^[41]

Die photochemische Spaltung von C_5O_2 (**12**) in einer Ar-Matrix (s. Kap. A 3.3) führt zum nächst höheren Monoxid C_4O (**13**), wie Maier *et al.* 1988 IR-spektroskopisch zeigten.^[42] Auch durch Addition von in Graphitdampf enthaltenem C_3 (**14**) an CO kann **13** synthetisiert werden. Auf diese Weise gelangten Weltner *et al.* zum ESR-spektroskopischen Nachweis des Triplett-Grundzustandes von **13**.^[43]



Durch eine gepulste elektrische Entladung in einem $\text{C}_3\text{O}_2/\text{Ar}$ -Gemisch erzeugten Endo *et al.* 1995 erstmals C_5O und wiesen es über sein Mikrowellenspektrum nach.^[17] IR-spektroskopische Daten sind noch nicht bekannt, nähere Ausführungen zu diesem Molekül s. Kap. B 3.1.

In den Experimenten zum C_4O beobachteten Weltner *et al.* ein weiteres Triplett-ESR-Signal, das sie C_6O (**16**) zuordneten.^[43] Ein Matrix-IR-Spektrum, das sehr wahrscheinlich auf **16** zurückzuführen ist, beobachteten Maier *et al.* bei der reversiblen Photolyse von C_7O_2 (**15**) (s. Kap. A 3.3).^[44] Die gleichen Signale erhielt Kalembe bei der Reaktion von Graphitdampf mit CO, was deren Zuordnung zu **16** erhärtet.^[45] Endo *et al.* bestätigten die lineare Struktur von **16** durch die Aufnahme des Mikrowellenspektrums.^[46]



Die höheren Kohlenmonoxide C_7O , C_8O und C_9O sind ebenfalls bekannt. Sie entstehen wie C_5O (und alle anderen Monoxide) bei einer Entladungsreaktion aus C_3O_2 und wurden durch ihre Mikrowellenspektren nachgewiesen.^[17,46] Moazzen-Ahmadi und Zerbetto berechneten die IR-Spektren dieser drei Spezies.^[47]

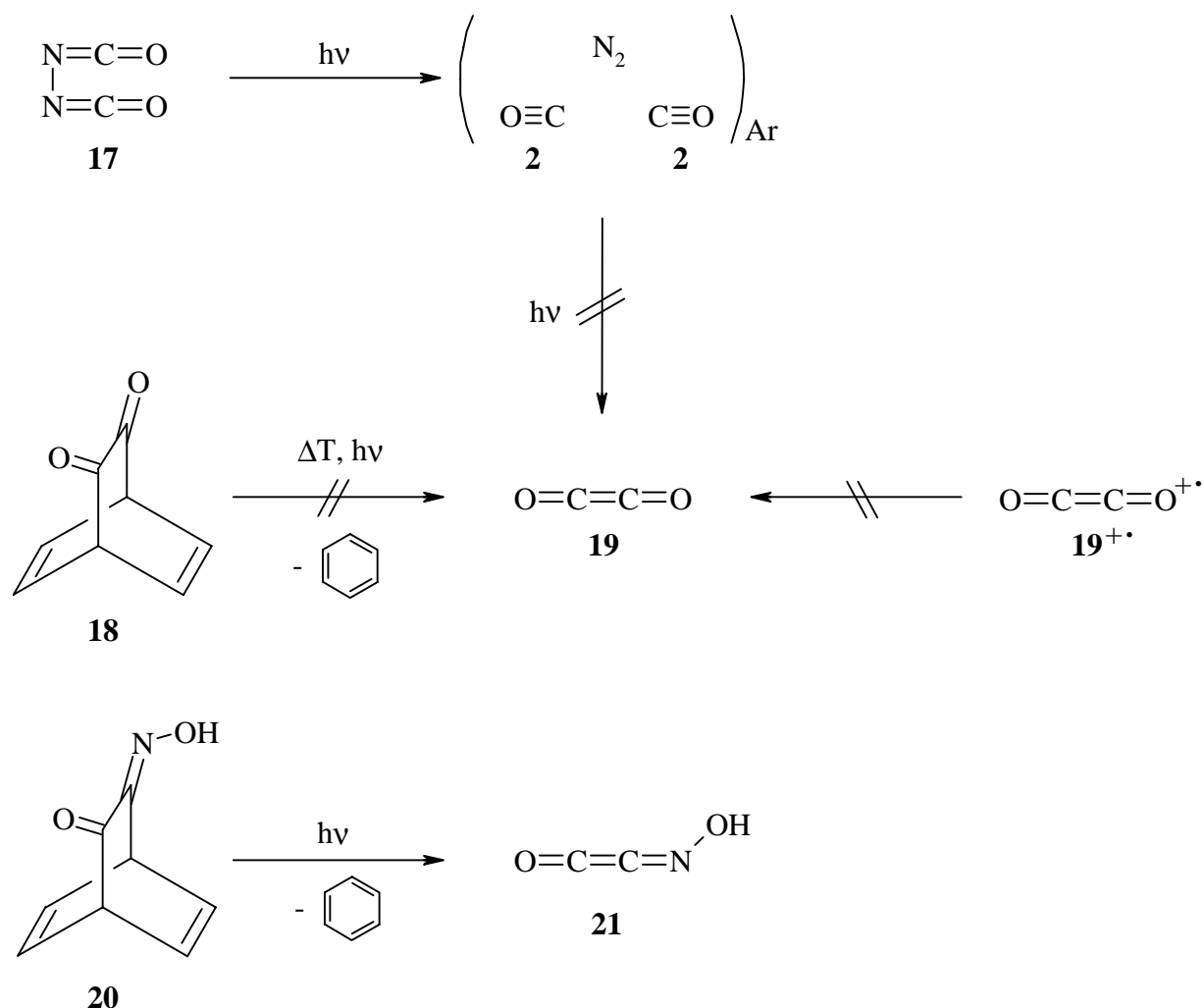
Die den Monoxiden des Kohlenstoffs zuzurechnenden Fullerenoxide, z. B. C_{60}O , sind keine Heterokumulene und werden deshalb hier nicht betrachtet.

3.3 Dioxide $\text{O}=(\text{C})_n=\text{O}$

Das einfachste Dioxid des Kohlenstoffs, CO_2 , spielt als zentrale Verbindung bei Atmungs- und Verbrennungsprozessen eine bedeutende Rolle für das organische Leben auf der Erde. Auch in der anorganischen Chemie, der es meist zugerechnet wird, nimmt Kohlendioxid eine gewichtige Stellung ein. Für einen Überblick über die umfangreichen Erkenntnisse zu diesem Molekül sei auf die Literatur verwiesen.^[48]

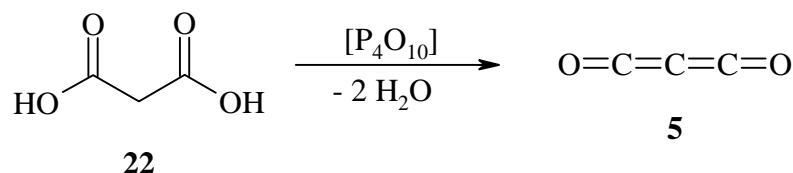
Im Gegensatz dazu ist es trotz aller Bemühungen seit Beginn dieses Jahrhunderts nicht gelungen, experimentelle Hinweise für die Existenz von Ethendion, C_2O_2 (**19**), zu erhalten. Die photochemische oder thermische Eliminierung von **19** aus 1,2-Diketonen des Typs **18** unter Matrixbedingungen^[49] scheiterte ebenso wie die photochemische Dimerisierung zweier im gleichen Matrixkäfig isolierter Moleküle CO^[50] und die Neutralisation des entsprechenden Radikal-Kations oder -Anions.^[51] Nur als schwach gebundenes van-der-Waals-Dimer von

Kohlenmonoxid konnte ein Verbund mit der Zusammensetzung C_2O_2 nachgewiesen werden.^[52,53] Mit dem Monoxim **21** gelangen 1996 die Darstellung und IR-spektroskopische Charakterisierung eines mit **19** eng verwandten Moleküls, das im Unterschied zu diesem nach den Berechnungen einen Singulett-Grundzustand aufweist.^[49]



Die sich abzeichnende Nicht-Existenzfähigkeit von C_2O_2 (**19**) liegt nach theoretischen Erkenntnissen in den energetischen Verhältnissen der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen begründet. Der Grundzustand von **19** ist – wie von der Hundschen Regel gefordert – der $^3\Sigma_g^-$ -Zustand mit linearer Geometrie. Er ist aufgrund des energetisch sehr hoch liegenden ersten Triplett-Zustandes von CO (139,1 kcal/mol)^[20] gegenüber dem Zerfall in zwei CO-Einheiten unter Spinerhalt thermodynamisch stabil. Infolge einer berechneten Überschneidung der Energie-Hyperflächen kann jedoch durch geringe Energiezufuhr Umwandlung in lineares Singulett- C_2O_2 ($^1\Delta_g$) stattfinden, das nach der Voraussage bei einer *trans*-Biegung ohne Aktivierungsbarriere in zwei Moleküle CO zerfällt.^[54]

C₃O₂ (**5**) ist eine in Reinform unter Standardbedingungen beständige Verbindung, deren Synthese Diels und Wolf bereits 1906 gelang. Schon damals wurde von den Autoren ein noch heute gebräuchliches Verfahren zur Darstellung von **5** verwendet: die Entwässerung von Malonsäure (**22**).^[55,56] Gleichwohl existieren viele andere Methoden zu seiner Erzeugung^[57] und in der präparativen Chemie findet **5** als Baustein für Heterocyclen Verwendung.^[58]



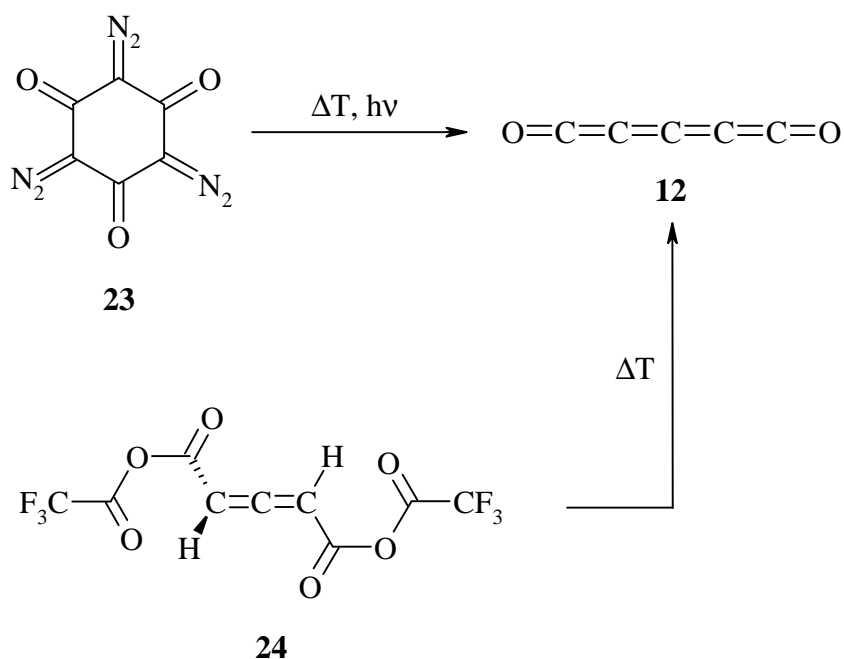
Eine Besonderheit von **5** ist die Quasilinearität des Moleküls, die man an der sehr niedrig liegenden Knickschwingung bei 18,3 cm⁻¹ erkennen kann.^[59]

Mit C₄O₂ (**11**) konnte das bislang einzige Dioxid des Kohlenstoffs mit gerader C-Atomzahl synthetisiert werden. Etwa zeitgleich mit dem Nachweis des Moleküls in einem NRMS-Experiment durch Schwarz *et al.*^[60] gelang Maier *et al.* 1990 die matrixspektroskopische Untersuchung von **11** nach der Photolyse der cyclischen Diazoketone **8** und **10** (s. Kap. A 3.2). Neben dem IR-Spektrum nahmen die Autoren auch das UV-Spektrum von C₄O₂ auf.^[39]

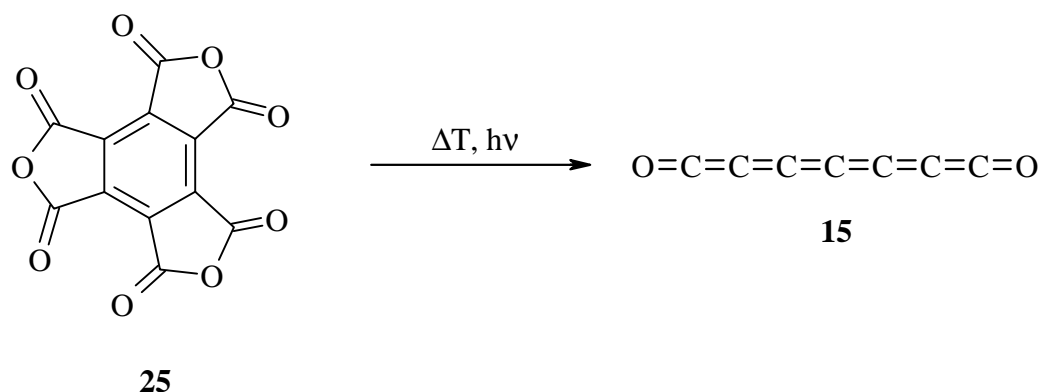
Der von der Theorie geforderte Grundzustand von C₄O₂ (**11**) ließ sich bislang nicht im Experiment beweisen. Ein bei den Photolysen aufgenommenes Matrix-ESR-Spektrum zeigte kein Signal, das auf eine Triplett-Spezies hindeutete. Der Meßbereich des verwendeten Spektrometers war jedoch möglicherweise nicht ausreichend für eine endgültige Aussage. Quantenmechanische Berechnungen zu **11** lieferten zunächst ebenfalls kein einheitliches Bild. Der Energie-Unterschied zwischen dem linearen Triplett- und einem gewinkelten Singulett-Molekül wurde als sehr klein und je nach Rechenmethode mit unterschiedlichem Vorzeichen eingestuft.^[61] Neueste Berechnungen geben jedoch dem Triplett-Zustand den Vorrang.^[19]

C₅O₂ (**12**) ist eine überraschend stabile Substanz, die unterhalb von -90 °C als gelber Festkörper beständig ist. Selbst in Lösung bei Raumtemperatur ist **12** für einige Zeit unzersetzt haltbar. Seine Synthese gelang 1988 durch Photolyse oder thermische Zersetzung von 2,4,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexantrion (**23**).^[42] Auch durch Pyrolyse von Allendicarbonsäure-Derivaten, beispielsweise Anhydrid **24**, ist Dioxid **12** zugänglich.^[62]

Zusätzlich zu IR- und UV-Spektrum wurde das Raman-Spektrum von **12** in einer CCl₄-Matrix beobachtet. Hochaufgelöste FTIR-Messungen an der intensivsten Schwingungsbande ergaben Hinweise auf eine mögliche Quasilinearität des Moleküls.^[63]

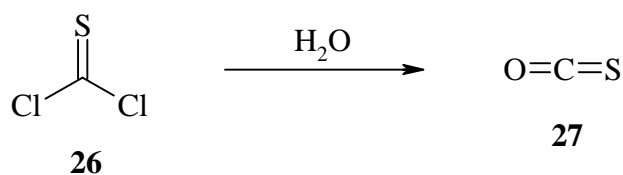


Das letzte bislang entdeckte Dioxid des Kohlenstoffs ist C_7O_2 (**15**). Es entsteht als Produkt bei der photochemischen oder thermischen Spaltung von Mellithsäuretrianhydrid (**25**). Die Charakterisierung von **15** erfolgte über Matrix-IR- und UV-Spektroskopie.^[44]



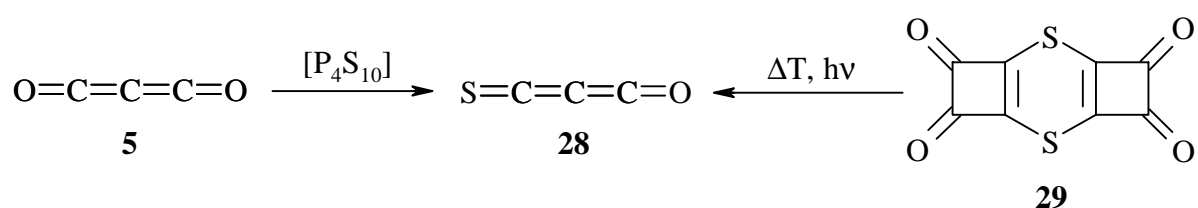
3.4 Sulfidoxide $\text{O}=\text{(C)}_n=\text{S}$

Der einfachste Vertreter der Sulfidoxide des Kohlenstoffs, COS (**27**), nimmt eine Mittelstellung zwischen CO_2 und CS_2 ein und ist wie diese schon seit längerem bekannt.^[63] Es entsteht z. B. bei der Hydrolyse von Thiophosgen (**26**). Als bislang einziges Molekül dieser Verbindungsklasse ließ es sich im interstellaren Raum nachweisen.^[65]

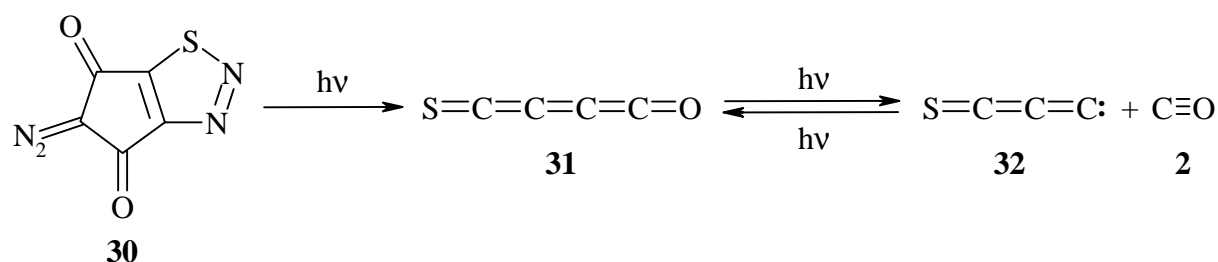


Die experimentellen Hinweise auf C₂OS beschränkten sich bisher auf den massenspektrometrischen Nachweis in einem NRMS-Experiment von Schwarz *et al.*^[66] Als eines der Zielmoleküle der vorliegenden Arbeit wird es in Kap. B 1 ausführlich behandelt.

C₃OS (**28**) wurde erstmals 1976 durch einfachen O/S-Austausch aus C₃O₂ (**5**) und Phosphorpentasulfid in sehr geringer Ausbeute hergestellt.^[67] In größeren Mengen läßt es sich durch Pyrolyse^[68] oder Photolyse^[69] von Quadratsäurederivat **29** synthetisieren. C₃OS weist unter Standardbedingungen eine mit Dioxid **5** vergleichbare Stabilität auf. Die Hinweise auf ein Vorkommen von **28** im Weltraum waren nicht eindeutig genug für eine definitive Aussage.^[65]

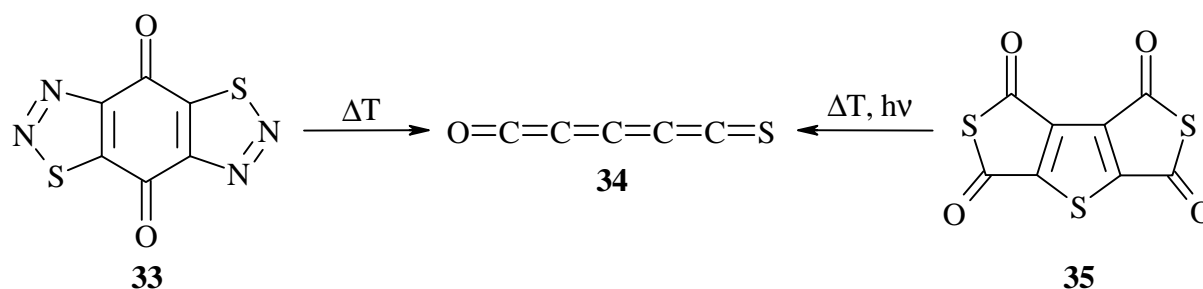


C₄OS (**31**) wird auf indirektem Wege bei der Matrixphotolyse von 7-Diazo-2-thia-3,4-diazabicyclo[3.3.0]hepta-1,3-dien-6,8-dion (**30**) gebildet. Wie Maier *et al.* zeigten,^[70] entsteht aus **31** nach Abspaltung von je zwei Molekülen N₂ und CO zunächst das Monosulfid C₃S (**32**) (s. Kap. A 3.5). Durch Wechsel der Anregungswellenlänge rekombiniert **32** mit einem im gleichen Matrixkäfig befindlichen CO-Molekül zum Sulfidoxid **31**, das IR- und UV-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Ähnlich zu dem Dioxid C₄O₂ ist der Grundzustand von C₄OS experimentell noch nicht geklärt, da kein ESR-Spektrum gemessen wurde. Die quantenmechanischen Berechnungen deuten jedoch auch hier darauf hin, daß der von der Hundschen Regel geforderte Triplett-Zustand am energieärmsten ist.^[19]



Die letzte bislang entdeckte Verbindung dieser Reihe, C₅OS (**34**), konnte im Jahr 1991 durch Maier *et al.* in einer Ar-Matrix erzeugt und über sein IR- und UV-Spektrum charakterisiert werden.^[71] Ausgangsverbindungen waren der Thiadiazol-Abkömmling **33** und das Bisthioanhydrid der Thiophentetracarbonsäure **35**. Wie Dioxid C₅O₂ ist auch **34** in Lösung bei

Raumtemperatur für kurze Zeit stabil. Ebenfalls 1991 gelang Schwarz *et al.* der Nachweis von C_4OS und C_5OS im Massenspektrometer.^[72]



Das noch unbekannte Sulfidoxid C_6OS war Bestandteil einer theoretischen Arbeit von Lee *et al.*^[73]

3.5 Monosulfide $:(C)_n=S$

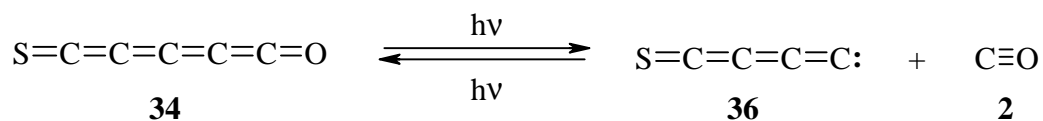
Die einfachste Schwefelverbindung des Kohlenstoffs ist das Kohlenmonosulfid CS. Es ist das einzige C_1 -Kumulen, das nicht unter gewöhnlichen Bedingungen stabil ist. Im Weltraum dagegen ist CS ein weit verbreitetes Molekül.^[74] Seine Synthese im Laboratorium basiert nahezu ausschließlich auf Dissoziationsreaktionen von CS_2 (s. auch Kap. B 1.3.1).^[75–77] Wie in dem Sauerstoff-Analogon CO liegt eine Dreifachbindung zwischen den Atomen vor.

C_2S wurde 1987 zunächst im interstellaren Raum entdeckt und im Labor nach einer Glimmentladung an CS_2/He -Gemischen über sein Mikrowellenspektrum nachgewiesen.^[78] In einem NRMS-Experiment ließ sich auch sein Massenspektrum beobachten.^[79] Weitere Hinweise zu diesem Molekül liefert Kap. B 2.

Die ersten experimentellen Hinweise auf C_3S (**32**) fanden sich ebenfalls im Weltraum.^[80] Die matrixspektroskopische Untersuchung von **32** gelang Maier *et al.* im Jahr 1991.^[70] Monosulfid **32** entsteht bei der Photolyse von C_4OS (**31**) durch CO-Verlust (s. Kap. A 3.4), es wurde IR- und UV-spektroskopisch charakterisiert. Auch das homologe Disulfid C_4S_2 (**44**) (s. Kap. A 3.6) liefert bei der Matrixphotolyse durch CS-Abspaltung C_3S .^[70] Ohshima und Endo ermittelten 1992 die Struktur des Moleküls über sein Rotationsspektrum.^[18] Wie im Fall des Monoxids C_3O (**9**) veröffentlichten Botschwina *et al.* eine umfassende theoretische Studie zu **32** und verglichen ihre Ergebnisse u. a. mit dem beobachteten Matrix-IR-Spektrum.^[81]

Analog zu **31** läßt sich auch C_5OS (**34**) unter Matrixbedingungen photochemisch spalten, wodurch man das nächste Monosulfid C_4S (**36**) erhält. Die Charakterisierung von **36** über ein

einziges IR-Signal und das UV-Spektrum^[71] wurde später durch Beobachtung des Rotationspektrums ergänzt.^[82] Ein weiterer Zugang über die Photolyse von C₅S₂ (s. Kap. A 3.6) blieb aufgrund der Photostabilität des Disulfids verwehrt (vgl. hierzu auch Kap. B 2.3.2.3). Nach Untersuchungen von Herbst *et al.* sollte C₄S auch im Weltraum vorkommen,^[83] ein Nachweis hierfür wurde jedoch noch nicht erbracht. Ebenso wenig gab es bislang experimentelle Hinweise auf den postulierten Triplett-Grundzustand von **36**, die Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen sprechen jedoch auch in diesem Fall dafür, daß die Hundsche Regel eingehalten wird.^[19]



Endo *et al.* erzeugten 1993 das bislang letzte Glied dieser Reihe, C₅S, durch eine gepulste elektrische Entladung in einem CS₂/C₂H₂/Ar-Gemisch und nahmen sein Mikrowellenspektrum auf.^[84] Basierend auf diesen Ergebnissen konnte das Molekül aufgrund seines hohen Dipolmomentes auch im Weltraum beobachtet werden.^[85]

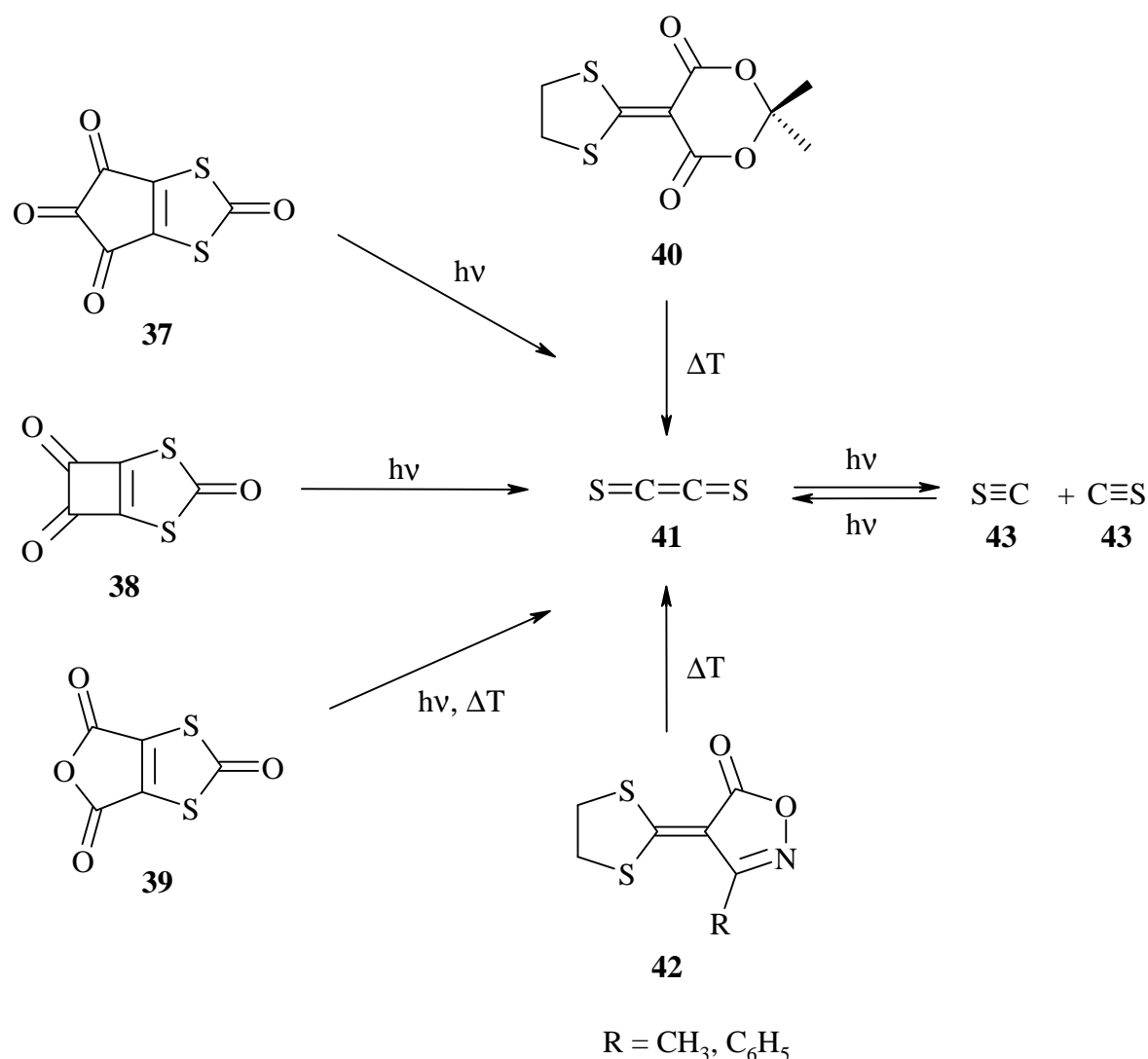
Die höheren Monosulfide C₆S bis C₉S sind experimentell bislang noch unbekannt. Sie wurden zusammen mit den kürzerkettigen Vertretern in einer theoretischen Studie von Lee untersucht.^[86]

3.6 Disulfide S=(C)_n=S

Das einfachste Disulfid des Kohlenstoffs, CS₂, ist wie alle anderen Heterokumulene mit einem C-Atom schon lange bekannt und gut untersucht.^[87] Es ist aus den Elementen darstellbar und findet als organisches Lösungsmittel verbreitete Anwendung.

Als ersten Vertreter dieser Klasse mit gerader C-Atomzahl konnten Maier *et al.* im Jahre 1990 Ethendithion, C₂S₂ (**41**), aus mehreren polycyclischen Vorläufern (**37–39**) erzeugen, matrixisolieren und spektroskopisch untersuchen,^[88] nachdem Schwarz *et al.* es bereits 1988 in einem NRMS-Experiment nachgewiesen hatten.^[89] Die Dithiacyclopentylidene **40** und **42** sind weitere pyrolytische Vorläufer für **41**,^[90] und auch über die Dimerisierung von Kohlenstoffmonosulfid CS (**43**) ist das Heterokumulen zugänglich, mit dem es in einem wellenlängenabhängigen Photogleichgewicht steht.^[88] Die dem photochemischen Prozeß analoge Addition von Triplett-CS, das in einer elektrischen Entladung entsteht, an CS unter Bildung von **41** war Gegenstand einer weiteren Matrixisolationsstudie des Hetero-

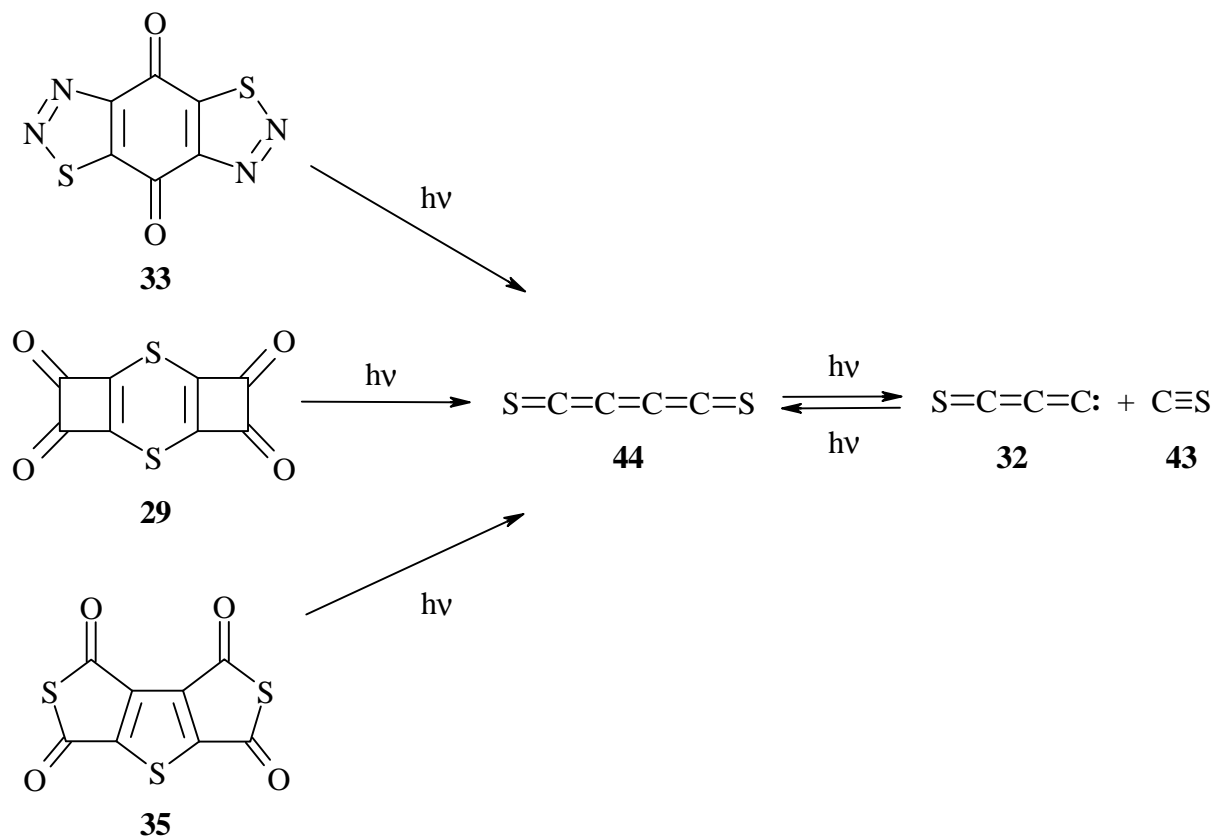
kumulens.^[91] Neben dem IR-Spektrum von C_2S_2 ließen sich auch dessen UV-Signale in einer Ar-Matrix beobachten.^[88,91]



Der Grundzustand von C_2S_2 (**41**) ist experimentell nach wie vor offen. Das ESR-Spektrum nach der Photolyse von **37** in einer Ar-Matrix zeigte ein sehr schwaches Triplett-Signal, das jedoch nicht dem Heterokumulen zugeordnet wurde. Wie bei dem Dioxid C_4O_2 war möglicherweise der Meßbereich des verwendeten Spektrometers nicht ausreichend für eine eindeutige Beurteilung. Die *ab initio*-Theorie favorisiert nach anfänglich widersprüchlichen Ergebnissen, die auf eine Verletzung der Hundschen Regel hindeuteten,^[61,88] mittlerweile klar den Triplett-Zustand als Grundzustand von **41**.^[19,92]

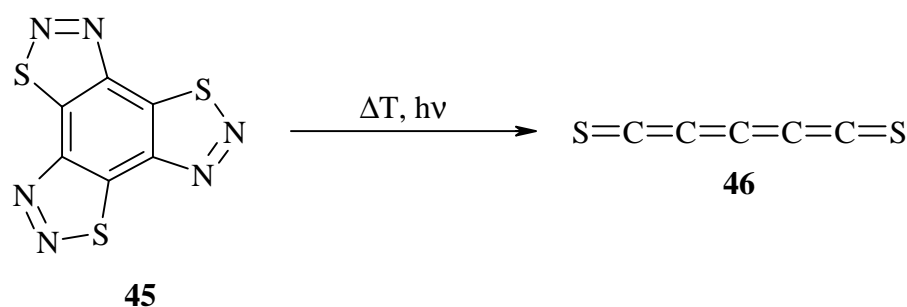
C_3S_2 konnte schon 1893 erstmals synthetisiert werden.^[93] In Analogie zu C_3O_2 und C_3OS ist es unter Normalbedingungen relativ beständig. Die Darstellung von C_3S_2 basiert meistens auf Entladungsreaktionen in CS_2 .^[94] Es läßt sich jedoch auch häufig bei der Pyrolyse schwefelhaltiger Vorläufer für andere Kumulene als Nebenprodukt beobachten.

Die IR- und UV-spektroskopische Charakterisierung von C_4S_2 (**44**) gelang 1991,^[70] nachdem Schwarz *et al.* bereits 1989 über den erfolgreichen Nachweis des Disulfids in einem NRMS-Experiment berichtet hatten.^[79] Kumulen **44** entsteht bei der Matrix-Photolyse der Verbindungen **29**, **33** und **35**. Unter Einwirkung von UV-Licht spaltet es reversibel in C_3S und CS.



Die Bildung von C_4S_2 aus **29** und **33** war auf den ersten Blick überraschend, da beide Substanzen als gute photochemische Ausgangsverbindungen für C_3OS (**28**) gelten. Bei der Bestrahlung der matrixisolierten Vorläufer entstehen zwei im gleichen Matrixkäfig befindliche C_3OS -Moleküle. Die Autoren nehmen an, daß bei weiterer Photolyse Spaltung von C_3OS in C_2S und CO eintritt, wobei das erstgenannte Fragment bei den Experimenten nicht nachgewiesen werden konnte. Eine sehr rasche Folgereaktion von C_2S zum beobachteten C_4S_2 wird als Begründung für diesen Sachverhalt angegeben (s. auch Kap. B 2.4.1). Ein ESR-Spektrum von **44** wurde bislang noch nicht gemessen, die Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen sprechen aber auch hier klar für einen Triplett-Grundzustand des Moleküls.^[19]

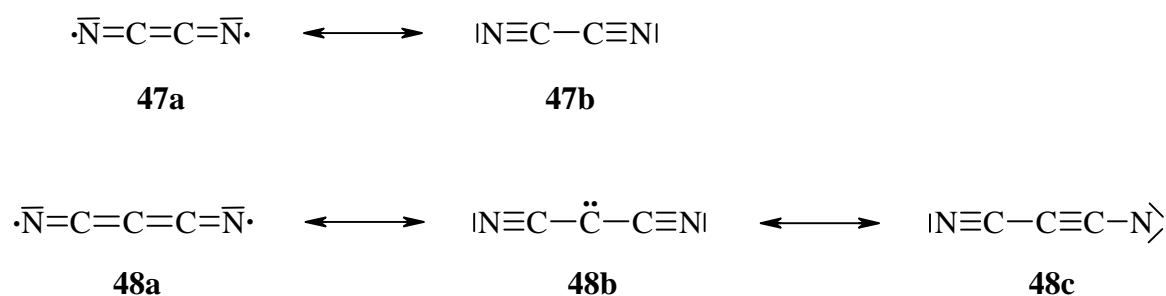
C_5S_2 (**46**) entsteht bei der Matrix-Photolyse oder bei der Pyrolyse von Benzotristhiadiazol **45**.^[95] Die Bildung von **46** wurde über IR- und UV-Spektroskopie nachgewiesen. In Analogie zu C_5O_2 und C_5OS ist es in Lösung einige Zeit ohne Polymerisation haltbar.



Schwarz *et al.* beobachteten mit C_6S_2 ein weiteres Disulfid des Kohlenstoffs bei einem NRMS-Experiment in der Gasphase.^[96] Kim *et al.* berechneten das IR-Spektrum von dieser Verbindung.^[97]

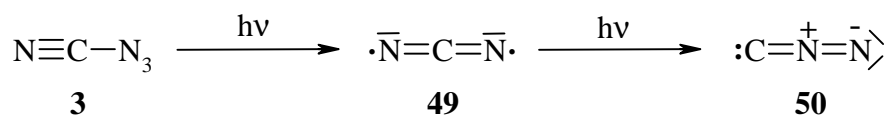
4 Verbindungen der Zusammensetzung C_nN_2

Besetzt man die Enden einer Kohlenstoff-Kette mit jeweils einem Stickstoffatom, so kehren sich die elektronischen Verhältnisse im Vergleich zu den Chalkogen-Kumulenen formal um, da für das Auffüllen der Orbitale zwei Elektronen weniger zur Verfügung stehen. Bei gerader Kohlenstoffatomzahl n kann die durch den Austausch von O/S gegen N entstandene, diradikalische Struktur (z. B. **47a** für $n = 2$) zwei terminale Cyangruppen ausbilden (**47b**). Das Resultat sind kettenförmige Systeme mit alternierenden Dreifach- und Einfachbindungen, die als Singulett-Moleküle eine beträchtliche Stabilität aufweisen. Dicyan NCCN (**47**) ist eine schon sehr lange bekannte Substanz, die bereits 1815 von Gay-Lussac beschrieben wurde.^[98] Von **47** ließen sich darüber hinaus die zwei isomeren Formen NCNC ^[99–101] und CNNC ^[102] nachweisen. Auch die nächsten beiden Verbindungen innerhalb dieser Systematik, Dicyanacetylen C_4N_2 ^[103] und Dicyandiacetylen C_6N_2 ,^[104] wurden schon früh erstmals dargestellt. Die Isolierung der höheren Dicyanpolyalkyne bis einschließlich C_{16}N_2 in Substanz gelang 1993.^[105] Mit der eng verwandten Verbindung HC_{11}N wiesen Bell *et al.* das bislang längste kettenförmige Molekül im Weltraum nach.^[106] Kürzere Vertreter der Klasse HC_mN (m ungeradzahlig) sind dort weit verbreitet.^[107]



In jüngster Zeit ließen sich von zwei längerkettigen Dicyanalkinen die entsprechenden Isocyan-Analogs $\text{NC}_3\text{NC}^{[108,109]}$ und $\text{CNC}_2\text{NC}^{[108]}$ sowie $\text{NC}_5\text{NC}^{[110]}$ erzeugen.

Die möglichen Grenzstrukturen bei ungerader Kohlenstoffzahl n sind am Beispiel von Dicyancarben (**48**) dargestellt. In einem solchen Fall ergeben sich diradikalische (**48a**) und carbenoide (**48b**) – oder bei Ausbildung von nur einer terminalen Cyangruppe auch nitrenoide (**48c**) – Elektronenstrukturen, für die die obige Systematik einen Triplett-Grundzustand fordert. Erwartungsgemäß weisen die Verbindungen mit dieser Multiplizität eine stark erhöhte Reaktivität auf. Der einfachste Vertreter, Cyannitren NCN (**49**), konnte unter Matrixbedingungen durch Photolyse von Cyanazid (**3**) erzeugt und IR- und UV-spektroskopisch charakterisiert werden.^[111,112] Den postulierten Triplett-Grundzustand wiesen Wasserman *et al.* über das Matrix-ESR-Spektrum nach.^[113] Auch die isomere Verbindung CNN (**50**) war bereits Gegenstand von Matrixisolationsstudien.^[114] Sie ist durch Bestrahlung von **49** zugänglich und weist ebenfalls einen Triplett-Grundzustand auf.^[113]



Dicyancarben, C_3N_2 (**48**), wurde gleichfalls bereits in verschiedenen Matrices generiert und beobachtet. Bei seiner spektroskopischen Charakterisierung tauchten jedoch einige Widersprüche auf, weshalb **48** u. a. Gegenstand dieser Arbeit ist. Isomere von **48** sind bislang noch nicht beschrieben worden. Die bisherigen Untersuchungen zu dieser Spezies sind in Kap. B 4.1.1 zusammengestellt. 1994 nahmen Smith *et al.* nach einer Entladungsreaktion in einem $\text{C}_4\text{N}_2/\text{Ar}$ -Gemisch ein Matrix-Laserfluoreszenz-Spektrum auf,^[115] das die Autoren vorsichtig dem nächsten Homologen, C_5N_2 , zuordneten, ohne sich auf eine Struktur festzulegen. Von den längerkettigen Verbindungen C_7N_2 , C_9N_2 und C_{11}N_2 gibt es bislang nur Hinweise auf die entsprechenden Radikalkationen.^[116]

5 Zielsetzung

Mit Hilfe der Matrixisolationstechnik sollte untersucht werden, ob die bislang nur unzureichend charakterisierten Verbindungen C_2OS und C_2S auch unter Matrixbedingungen faßbar sind. Die größten Erfolgsaussichten versprachen hierbei Synthese-Strategien, die schon bei ähnlichen Chalkogen-Kumulenen zum Ziel geführt hatten. Die bewährten Analyse-Ver-

fahren der IR- und UV/VIS-Spektroskopie waren durch eigene *ab initio*-Berechnungen zu unterstützen, die zu den genannten Systemen in der Literatur nur spärlich zu finden waren.

Weitere Bemühungen sollten in die Richtung einer erstmaligen Synthese von C_6O_2 gehen, das bisher weder in theoretischen noch in experimentellen Veröffentlichungen Erwähnung fand. Aus dem einmal matrixisolierten Dioxid stünde durch Photolyse der Zugang zum nur in der Gasphase bekannten Monoxid C_5O offen.

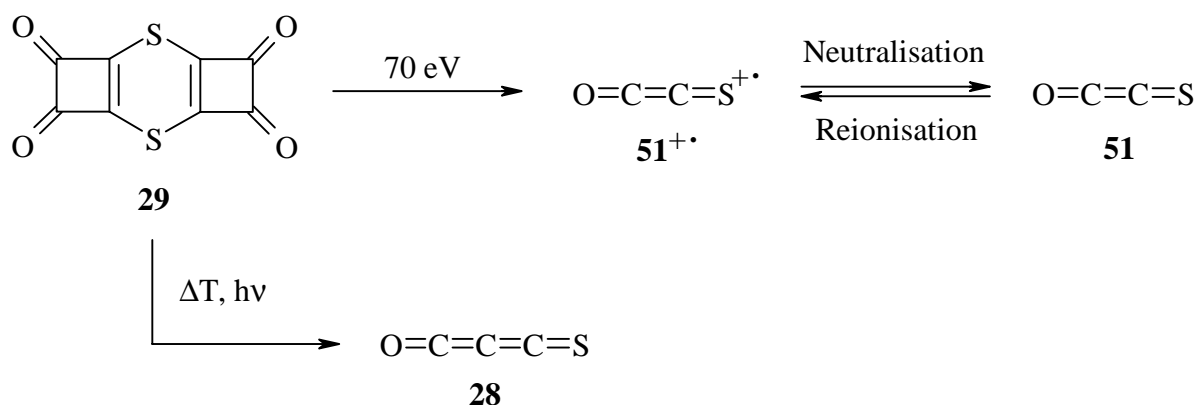
Ein weiteres Augenmerk galt den widersprüchlichen Ergebnissen zum Dicyancarben C_3N_2 . Das Ziel war hier, durch Wiederholung der Synthese in Verbindung mit *ab initio*-Ergebnissen zu klaren Aussagen über das IR- und UV-Spektrum des Carbens zu gelangen. In Analogie zu vergleichbaren Systemen wie Cyancarben war zudem mit vielfältigen photochemischen Reaktionen von Dicyancarben zu rechnen, die weitere, gänzlich unbekannte Spezies einer matrixspektroskopischen Untersuchung zugänglich machen könnten.

B ALLGEMEINER TEIL

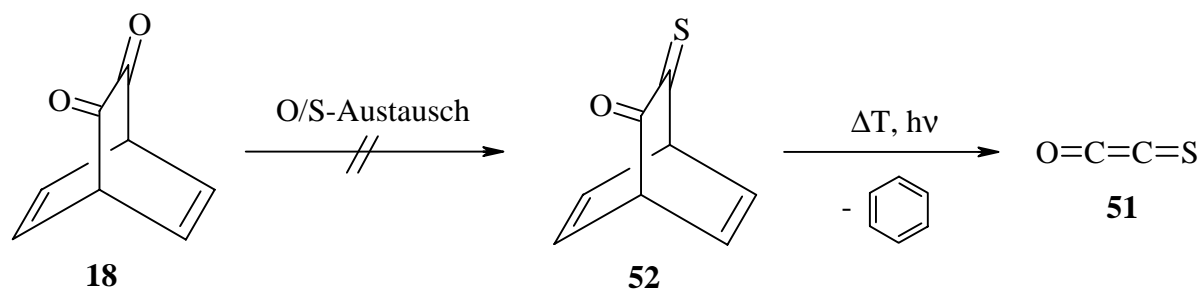
1 Thioxoethanon C₂OS

1.1 Motivation

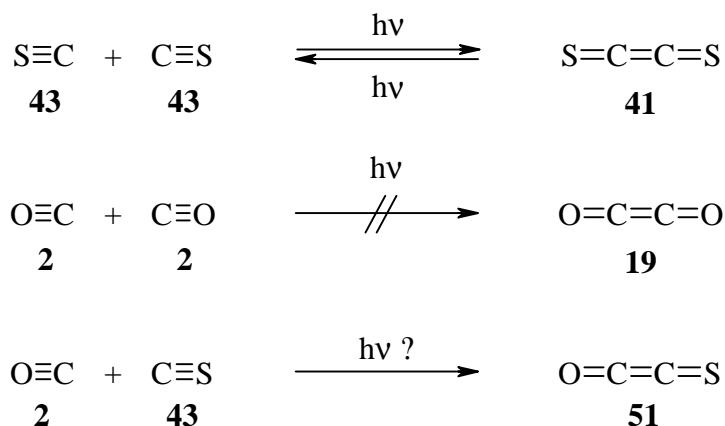
Wie bereits in Kapitel A 3.4 erwähnt, beschränkte sich das bisherige Wissen über Verbindungen mit der Zusammensetzung C₂OS auf die Herstellung eines reaktiven Teilchens durch Neutralisation des korrespondierenden Radikalkations in der Gasphase und dessen Nachweis über das Massenspektrum. Die ermittelte atomare Verknüpfungsfolge O-C-C-S, die aus dem Fragmentierungsmuster hervorging, blieb der einzige experimentelle Hinweis zur Struktur der für kurze Zeit (ca. 0,5 μ s) existenten Spezies.^[66] Die Autoren schlossen hierbei aus theoretischen Berechnungen auf HF/6-31G*-Niveau, daß es sich um ein lineares Molekül mit Triplett-Grundzustand handeln sollte. Die Erzeugung des Radikalkations erfolgte durch Ionisierung des Quadratsäure-Derivats **29**. Die folgerichtige Pyrolyse oder Photolyse von **29** unter Matrixbedingungen führte jedoch nicht zur erhofften Zielverbindung, sondern im ersten Schritt zum nächsthöheren Homologen C₃OS (**28**).^[68,69]



Andere vielversprechende Vorläufermoleküle wurden ebenfalls ohne Erfolg auf einen möglichen Zugangsweg zu Thioxoethanon hin untersucht.^[69,117] Eigene Versuche in dieser Richtung scheiterten an der Synthese des bislang unbekannten α -Thioxoketons **52**, das photochemisch oder pyrolytisch Benzol und C₂OS (**51**) liefern könnte.^[118]



Die zu **51** analoge Verbindung Ethendithion (**41**) ist unter Matrixbedingungen reversibel in zwei Moleküle CS (**43**) spaltbar.^[88] CS ist also durch photochemische Anregung dimerisierbar, wenn der Matrixkäfig eine gewisse räumliche Nähe der beiden Teilchen erzwingt. Im Fall von dimerem CO (**2**) trat dagegen unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ein.^[50] Somit war das Verhalten des gemischten Paares CS/CO von besonderem Interesse hinsichtlich einer Synthese von Thioxoethanon (**51**). Die photochemische Addition von CS an CO nach der Cokondensation der beiden Substanzen in einer Argon-Matrix wäre die einfachste denkbare Darstellungsreaktion für **51** ohne eventuell störende Nebenprodukte.



1.2 Theoretische Betrachtungen – die C₂OS-Energiehyperfläche

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit existierten Rechnungen zur C₂OS-Energiehyperfläche nur auf HF/6-31G*-Niveau, wobei die Autoren Molekülgeometrien und Energien von drei verschiedenen Isomeren angaben.^[66] Bei dem gegebenen kleinen System aus vier Atomen lag es nahe, analoge Berechnungen mit moderneren Methoden auszuführen. Die Wahl fiel auf die Hybrid-Methode aus DFT- und *ab initio*-Ansatz B3LYP, die erfahrungsgemäß gute Ergebnisse hinsichtlich der energetischen Lage einzelner Isomere auf einer Hyperfläche liefert. Als Basissatz diente 6-311+G*, der aufgrund seiner diffusen Funktionen das vorhandene große

Schwefelatom gut beschreiben sollte. Die auf diese Weise ermittelten Spezies wurden darüber hinaus mit der *coupled cluster*-Methode CCSD(T) berechnet, wobei der Basissatz aufgrund der erhöhten Rechenintensität des Verfahrens auf 6-31G* zu reduzieren war. Die Resultate der Berechnungen sind in Abb. 1 dargestellt. Wie nach der Hundschen Regel erwartet, stellt das lineare Thioxoethanon im Triplett-Zustand das globale Minimum dieser Energiehyperfläche dar. Die Atomabstände in **S-51** unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **T-51** (s. Tab. 2), und das Singulett-Triplett-Gap ΔE_{S-T} wird als sehr klein ermittelt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß **S-51** vermutlich als offenschaliges Singulett-Diradikal vorliegt, das die verwendeten Ein-Determinanten-Methoden nicht korrekt beschreiben können (vgl. hierzu die Ausführungen unten). Die anderen berechneten Minima sind energetisch deutlich von den linearen Kumulenen separiert, ihre genauen Strukturen finden sich zusammen mit den IR-Absorptionen in Kap. E 1. Hierzu ähnliche Verbindungen mit der Zusammensetzung C_2O_2 untersuchten Korkin *et al.* in ihrer umfassenden Studie zu vieratomigen Molekülen mit 28 Elektronen.^[119]

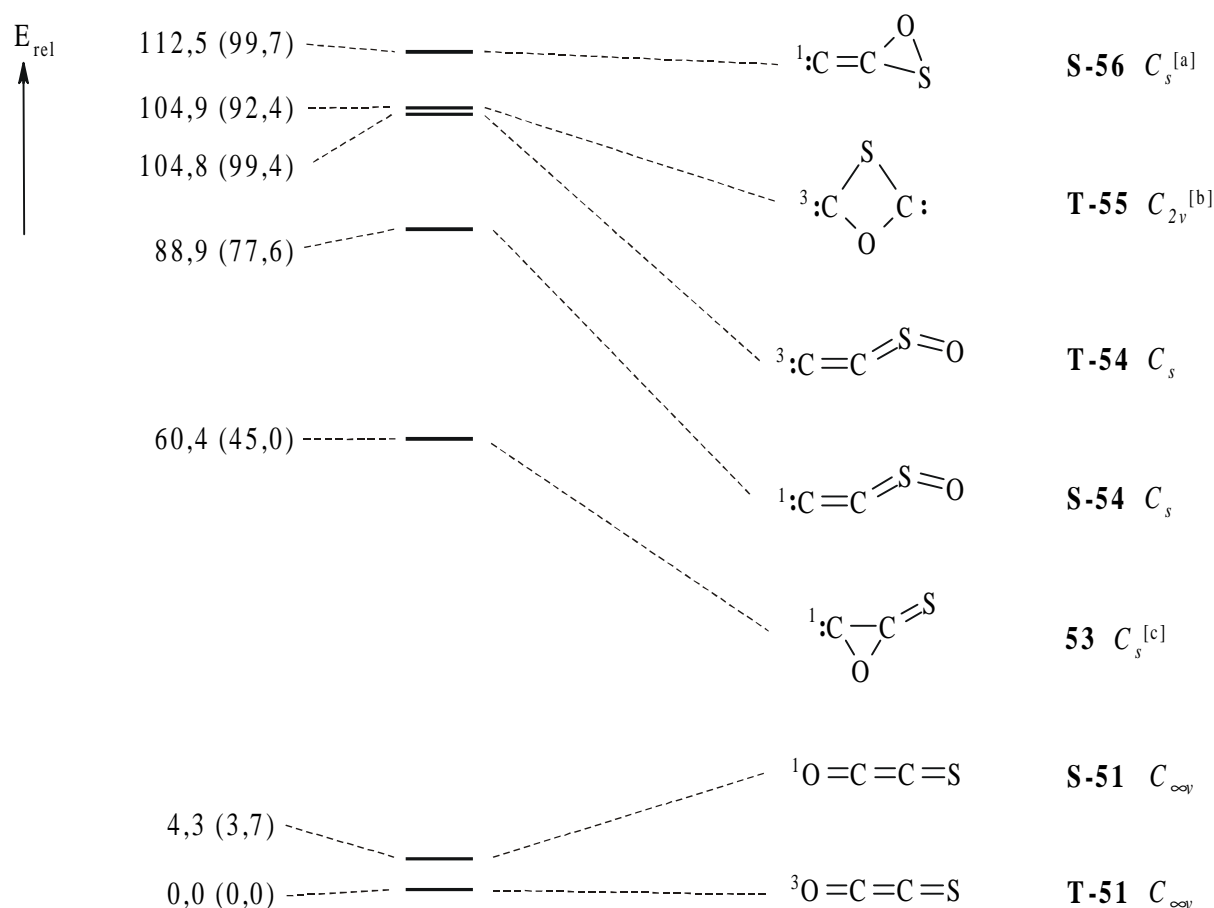


Abb. 1. Relative Energien [kcal/mol] der C_2OS -Isomere **51** und **53** bis **56**, berechnet nach B3LYP/6-311+G* (Werte nach CCSD(T)/6-31G* in Klammern). Punktgruppe kursiv. ^[a] E_{rel} (**T-56**) = 126,2 kcal/mol. ^[b] E_{rel} (**S-55**) = 154,2 kcal/mol. ^[c] Kein stabiles Triplett.

Von den weiteren C₂OS-Isomeren sind die Verbindungen **53** und **55** im Hinblick auf die beabsichtigte Synthese aus CS und CO interessant. 2-Thioxo-oxiran-3-yliden (**53**), dessen Entstehung man sich durch cheletrope Addition einer CS-Einheit an die Mehrfachbindung eines CO-Moleküls vorstellen könnte, ist ein zu **51** alternatives Produkt einer Reaktion von CO und CS. Verbindung **53** hat die Möglichkeit, sich durch eine Carben-Allen-Umlagerung in **51** umzuwandeln und umgekehrt. Ein entsprechender Dreiring im Triplett-Zustand ließ sich bei den Berechnungen nicht als stationärer Punkt lokalisieren, ebenso wenig stellt die analoge Ringverbindung 2-Oxo-thiiran-3-yliden ein Minimum auf der Energie-Hyperfläche dar. Der Vierring **55** ist das denkbare Produkt einer [2+2]-Cycloaddition von CO und CS. Die hohe energetische Lage dürfte **55** jedoch als Konkurrenzprodukt zu **51** oder **53** ausschließen. Der zweite mögliche Vierring mit den Heteroatomen in 1,2-Stellung ist kein Minimum. Die verbleibenden Spezies **54** und **56** können nicht durch eine einfache Umlagerung aus einem der direkten Photoaddukte gebildet werden. Ihr experimenteller Nachweis ist somit gleichfalls nicht zu erwarten. Alle anderen denkbaren Verknüpfungsarten der vier Atome führen bei dem Versuch einer Geometrie-Optimierung zur „Dissoziation“ des Moleküls oder durch eine „Umlagerung“ zu einer der genannten Verbindungen.

Bei Ausführung der Berechnungen zu **S-51** mit gepaarten Elektronen (*restricted*) erhält man für die lineare Form aufgrund der falschen Aufhebung der Entartung der π -Orbitale eine negative Schwingungsfrequenz, die zu einer scheinbar günstigeren, transoid gebogenen Spezies als Minimum führt (weiter unten als *bent-S-51* bezeichnet). Das oben verwendete Verfahren (*unrestricted*, s. a. Kap. D 1.6) stellt eine etwas bessere Annäherung an die bei einem Singulett-Diradikal vorliegenden Verhältnisse dar, ist aber nach Janoschek immer noch keine exakte Beschreibung.^[19] Immerhin läßt sich die erwartete Entartung der π -Orbitale und damit auch der Knickschwingungen auf diese Weise richtig vorhersagen, der ermittelte Energie-Unterschied zum Triplett dürfte dagegen deutlich zu niedrig sein. Die korrekte Berechnung von solchen Spezies erfordert die Verwendung von Konfigurationswechselwirkungsmethoden. Bei dem CAS-Verfahren (*complete active space*) stellt man den interessierenden Elektronen (in diesem Fall nur π -Elektronen) einen Orbitalraum aus besetzten und virtuellen Orbitalen der richtigen Symmetrie (hier: π -Orbitale) zur Verfügung und berechnet sämtliche möglichen Konfigurationen. In Tab. 1 sind die Werte für ΔE_{S-T} von linearem Thioxoethanon (**51**) bei schrittweiser Vergrößerung des CAS-Raumes zusammengestellt, außerdem finden sich dort die Ergebnisse für *bent-S-51*. Auch die CAS-Methoden stufen das Triplett von C₂OS als am energetisch günstigsten ein, wie es die Hundsche Regel fordert. **S-51** ist bei Verwendung der kleineren CAS-Räume in der linearen Form ein Übergangszustand,

das scheinbare Minimum *bent-S-51* wird mit zunehmender Konfigurationszahl immer ungünstiger. Erst bei Anwendung des größten Konfigurationsraums repräsentiert das lineare Singulett ein Minimum der Hyperfläche. Die Elektronenverteilung im CAS-Raum (10,10) ist bei **S-51** analog zum Triplett, es liegt hier also in der Tat eine offenschalige Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen entgegengesetzter Spins vor. Janoschek kommt in einer kürzlich erschienenen Studie nach CAS-Berechnungen mit größeren Basissätzen zu ähnlichen Werten für das Singulett-Triplett-Gap von Thioxoethenon, macht jedoch keine Angaben zu Schwingungsfrequenzen von **S-51**.^[19]

Tab. 1. Relative energetische Lagen [kcal/mol] von linearem (**S-51**) und gebogenem Singulett-Thioxoethenon (*bent-S-51*) nach CAS(x,y)-Rechnungen, bezogen auf **T-51**. x = Zahl der π -Elektronen, y = Zahl der π -Orbitale.

Methode	Basissatz	S-51	<i>bent-S-51</i>
CAS(2,4)	6-31G*	7,8 ^[a]	3,2
	6-311+G*	7,7 ^[a]	3,9
CAS(6,6)	6-31G*	7,6 ^[a]	11,3
	6-311+G*	7,6 ^[a]	11,9
CAS(10,10)	6-31G*	6,6	26,5 ^[b]

^[a] Übergangszustand. ^[b] Ohne Nullpunktskorrektur.

Um die Chance einer Matrixisolierung von Thioxoethenon einschätzen zu können, wurden die Energien der möglichen Spaltungsreaktionen berechnet. Die beiden verwendeten Methoden ergaben hinsichtlich eines Zerfalls von **51** in zwei Grundzustandsmoleküle CO und CS überraschenderweise gegensätzliche Ergebnisse: B3LYP stuft die Reaktion mit $\Delta E = +11,6$ kcal/mol endergonisch ein, wohingegen CCSD(T) einen Wert von $\Delta E = -8,9$ kcal/mol liefert. Für den Ablauf dieser Zerfallsreaktion ist jedoch ein verbotener Multiplizitätswechsel nötig. Die Spaltung von **T-51** unter Spinerhaltung in ¹CO und ³CS ist nach B3LYP mit 88,8 kcal/mol deutlich endergonisch (CCSD(T): 70,3 kcal/mol), die alternativen Produkte ³CO und ¹CS liegen bei 145,9 kcal/mol (CCSD(T): 128,7 kcal/mol).^{*} Auch die anderen Fragmentierungsmöglichkeiten (Abspaltung eines Chalkogen-Atoms) sind Prozesse, für die sehr hohe Energien aufzuwenden sind. Von allen denkbaren Varianten erfordert

^{*} Die niedrigsten Triplett-Zustände von CS und CO werden demnach bei 77,2 bzw. 134,2 kcal/mol über dem Grundzustand liegend berechnet (CCSD(T): 79,2 bzw. 137,6 kcal/mol). Der Vergleich mit den experimentellen Werten von 79,1 bzw. 139,1 kcal/mol^[75,20] zeigt die Qualität der verwendeten Rechenmethoden.

die energetisch günstigste, die unter Umgehung des Spinnerhaltungssatzes zu ${}^3\text{C}_2\text{O}$ und ${}^3\text{S}$ führt, eine Gesamtenergie von 112,7 kcal/mol (B3LYP).^{*} Die Barrieren für einen Zerfall des gesuchten Moleküls sollten demnach ausreichend hoch sein, um einen Nachweis unter Matrixbedingungen zu ermöglichen. Die beim Thioxoethenon (**51**) herrschenden Verhältnisse ähneln diesbezüglich denen beim analogen Ethendion, C_2O_2 (**19**). Im Gegensatz zum C_2OS besitzt **19** jedoch eine intrinsische Instabilität, die von einer niedrig liegenden Kreuzung der Triplett- mit der in diesem Fall dissoziativen Singulett-Hyperfläche herrührt.^[54]

Da die beabsichtigte Synthese von **51** auf CO- und CS-Teilchen basiert, die durch Einschließen in einem Matrixkäfig eine gewisse räumliche Nähe zueinander aufweisen, wurde untersucht, ob bereits in diesem ungebundenen Zustand attraktive oder repulsive Wechselwirkungen zwischen beiden Molekülen vorhanden sind. In Abb. 2 sind verschiedene van-der-Waals-Komplexe aus CO und CS dargestellt. Die Methode B3LYP stuft die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen als so gut wie nicht vorhanden ein, wie an den sehr geringen Stabilisierungsenergien zu erkennen ist. Ein ähnliches Phänomen beobachteten Han und Kim bei Berechnungen zum CO-Dimer, die B3LYP unter den von ihnen benutzten Verfahren zur Berechnung schwacher Wechselwirkungen als am wenigsten geeignet einschätzten.^[52] Die Verwendung von CCSD(T) führt zu einer größeren Stabilisierung der beiden Moleküle bei geringeren intermolekularen Abständen. Um sicherzustellen, daß es sich bei den ermittelten Minima nicht um Artefakte der verwendeten Rechenverfahren handelte, erfolgte die Berechnung der Komplexe zusätzlich mittels Störungsmethoden (MP2 und MP4, Basissatz 6-31G*). Auch hiermit ließen sich vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Die geometrischen Anordnungen der gefundenen Komplexe sind mit einigen der für $(\text{CO})_2$ ermittelten vergleichbar.^[52] Die berechneten geringen Energiebeträge zeigen an, daß die Potentialfläche im Bereich der Minima für CO/CS ähnlich flach zu sein scheint wie für das Kohlenmonoxid-Dimer. Die theoretische Beschreibung von van-der-Waals-Verbunden mit CO ist allerdings problematisch, da das Vorzeichen des Dipolmoments von CO von den verwendeten Methoden falsch vorhergesagt wird.

Komplex (**2/43**)a weist eine für die CC-Verknüpfung günstige Anordnung auf, die gleichzeitig die energetisch niedrigste ist. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen der CO- bzw. CS-Einheiten in den Komplexen sind um max. 7 bzw. 3 cm^{-1} gegenüber den getrennten Molekülen verschoben. Ein experimenteller Nachweis solcher Gebilde könnte daher möglich sein, auch wenn die aufgrund der Komplexbildung zusätzlich vorhandenen Schwingungen

^{*} Zum Vergleich: $E_{\text{rel}}({}^3\text{C}_2\text{S} + {}^3\text{O}) = +156,8 \text{ kcal/mol}$.

infolge der geringen Wechselwirkungen nach den Berechnungen im gewöhnlich nicht beobachteten, fernen IR-Bereich zu erwarten sind.

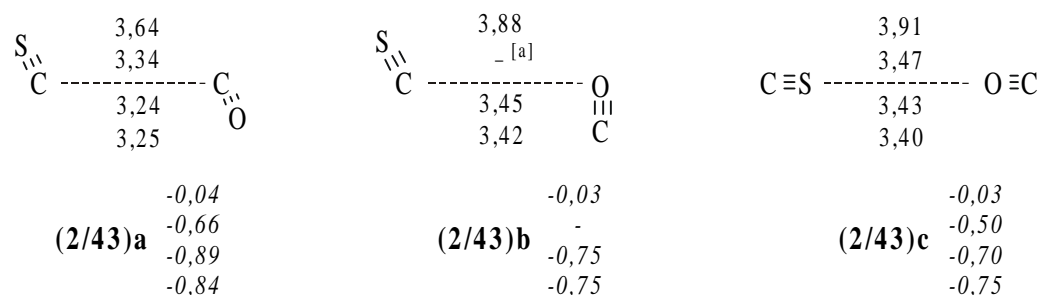


Abb. 2. Wechselwirkungsabstände und Stabilisierungsenergien bei Bildung der Komplexe **(2/43)a** bis **c** (Werte von oben nach unten: B3LYP/6-311+G*, CCSD(T)/6-31G*, MP2/6-31G* und MP4/6-31G*). Abstände in Å, Energien (kursiv) in kcal/mol relativ zu getrennten Molekülen **2** und **43**.^[a] Isomerisiert zu **(2/43)a**.

Infrarot-Spektren, die eine Identifizierung von C₂OS-Spezies ermöglichen würden, waren zu Beginn dieser Arbeit nicht in der Literatur zu finden. Erfahrungsgemäß liefern Dichtefunktionalmethoden bei der Vorhersage von Schwingungsspektren eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als z. B. Störungsmethoden. Aus diesem Grund wurden die Absorptionsbanden der einzelnen C₂OS-Isomere auf dem Niveau BLYP/6-311+G* berechnet.* Die für **T-** und **S-51** erwarteten Bandenlagen sind in Tab. 2 zusammen mit den nach CCSD(T) berechneten Bindungslängen aufgeführt.

Eine in der Zwischenzeit erschienene Studie von Lee *et al.* enthält das IR-Spektrum von Triplett-C₂OS auf einem sehr ähnlichen Niveau wie dem hier benutzten.^[73] Das zugehörige Singulett und die anderen C₂OS-Isomere finden jedoch in dieser Arbeit keine Erwähnung. Wie bereits oben beschrieben, differieren die linearen Geometrien beider Elektronenzustände nur geringfügig. Die Folge hiervon ist ein geringer Unterschied in den theoretischen Infrarot-Spektren, der für einen Beweis des vorliegenden Grundzustandes durch Vergleich mit experimentellen Absorptionen nicht ausreicht. Bei den Knickschwingungen von **S-51** ist die erwartete Entartung nicht exakt wiedergegeben, die Abweichung der Signallagen voneinander beträgt jedoch weniger als 0,1 cm⁻¹, was aufgrund des Näherungscharakters des verwendeten Rechenverfahrens als unerheblich anzusehen ist.

* Die mit B3LYP berechneten IR-Banden weichen nach den Erfahrungen der Autoren einiger Studien zu O/S-Heterokumulenen stärker von den beobachteten Werten ab.^[73,86,97]

Auch die UV-Absorptionen von Triplett- und Singulett-Thioxoethenon sind nach den Berechnungen sehr ähnlich. Eine Unterscheidung zwischen beiden Elektronenzuständen von **51** über das UV-Spektrum, für das jeweils ein Signal vorhergesagt wird, scheidet somit praktisch ebenfalls aus.

Tab. 2. Berechnete IR-Absorptionen (BLYP/6-311+G; in cm^{-1} , absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und Bindungslängen (CCSD(T)/6-31G*; in Å) von Thioxoethenon **51** (Triplett und Singulett).

Schwingung	Rasse	T-51		S-51	
ν_1	σ	2151,1	(445,3)	2151,1	(439,0)
ν_2	σ	1464,4	(101,2)	1463,4	(97,0)
ν_3	σ	662,1	(0,008)	660,6	(0,001)
ν_4	$\pi^{[a]}$	437,3	(22,2)	444,6	(22,2)
ν_5	$\pi^{[a]}$	176,6	(0,4)	181,0	(0,2)
$r_{\text{C-O}}$		1,1916		1,1932	
$r_{\text{C-C}}$		1,2896		1,2913	
$r_{\text{C-S}}$		1,5883		1,5903	

^[a] Zweifach entartet.

Tab. 3. Berechnete UV-Übergänge [nm] von Triplett- und Singulett-Thioxoethenon (**51**) (Werte nach CIS//B3LYP und TD-B3LYP, Basissatz jeweils 6-311+G*). Oszillatorstärken in Klammern.

	CIS//B3LYP	TD-B3LYP
T-51	256,8 (0,3689)	277,7 (0,0193)
S-51	245,5 (0,3270)	271,5 (0,0176)

1.3 Photoreaktion von CS mit Kohlenmonoxid

1.3.1 Darstellung und Eigenschaften von Kohlenstoffmonosulfid CS

Verglichen mit seinem Sauerstoff-Analogon CO weist das einfachste Monosulfid des Kohlenstoffs eine beträchtliche kinetische Instabilität auf, die sich in einer stark erhöhten Neigung zur Polymerisation äußert. So reagiert CS schon bei einer Temperatur von 53 K langsam zu einem braunen Festkörper unbekannter Struktur, bei höheren Temperaturen ver-

läuft die Umsetzung schlagartig und heftig.^[76] In der Gasphase ist die Substanz bei niedrigen Drücken wenige Sekunden bis einige Minuten haltbar, so daß die Flugstrecke vom Erzeugungsort zu einem gekühlten Matrixfenster problemlos zu überwinden ist.

Die Darstellung von CS beruht in den meisten Fällen auf einer Dissoziation von CS₂, die sich durch verschiedene Entladungen, thermische Zersetzung oder Bestrahlungen induzieren läßt.^[75] In der vorliegenden Arbeit wurde CS durch Mikrowellenentladung in einem CS₂/Ar-Gemisch erzeugt, als Nebenprodukt dieser Reaktion ließ sich im Matrix-IR-Spektrum neben unumgesetztem Edukt eine geringe Menge an C₃S₂ beobachten. Außerdem war stets das intensivste Signal von S₂O zugegen, das aus Sauerstoffresten entstanden sein mußte, die trotz mehrfachen Entgasens des CS₂ noch in der eingesetzten Gasmischung vorhanden waren. Die bei der Dissoziation verwendete Mischung besaß einen Gehalt von ca. 1 % CS₂, da in diesem Fall die Entladung gleichmäßig und stetig ablaufen konnte.

1.3.2 IR-Spektrum von Thioxoethanon

Um eine Reaktion des Kohlenstoffmonosulfids mit CO in einer Argon-Matrix zu ermöglichen, müssen sich die beiden Teilchen im gleichen Matrixkäfig und somit in unmittelbarer Nachbarschaft befinden. Dieser Zustand ist statistisch durch eine entsprechend hohe Ausgangskonzentration der beiden Reaktanden zu erreichen, wobei beim CS die erzeugte Menge von dem Gehalt an CS₂ in der eingesetzten Gasmischung abhängt. Dieser wiederum darf sich nur innerhalb bestimmter Grenzen bewegen, um einen gleichmäßigen Ablauf der Dissoziation zu gewährleisten. Um möglichst viele CS-Teilchen in die direkte Nähe eines CO-Moleküls zu bringen, wurde eine CO/Ar-Mischung im Verhältnis 1:5 verwendet, was einen Kompromiß zwischen möglichst starker Anreicherung des Substrats und noch ausreichender Matrixisolierung darstellt. Diese Gasmischung wurde zusammen mit den Reaktionsprodukten der Mikrowellenentladung auf einem auf 10 K gekühlten Matrixfenster kokondensiert. Das beobachtete Signal von CS war mehrfach aufgespalten, neben der Absorption von monomerem CS bei 1275,1 cm⁻¹ fand sich eine Bande bei 1278,1 cm⁻¹. Bei hoher CS-Ausbeute und niedrigerem Gehalt der CO/Ar-Gasmischung (1:50) erschien zusätzlich ein Signal bei 1280,0 cm⁻¹. Die letztgenannte Absorption ist nach Angaben von Andrews *et al.* (CS)₂ zuzuordnen,^[91] wohingegen sich das Signal bei 1278 cm⁻¹ im Einklang mit der Berechnung eventuell einem der in Abb. 2 (Kap. 1.2) gezeigten CO/CS-Komplexe (2/43) zuschreiben läßt. Tempern der Matrix auf 35 K ergab eine Abnahme aller CS-Signale, offenbar aufgrund einer Rückreaktion mit

ebenfalls in der Matrix isolierten Schwefelatomen, die unter diesen Bedingungen eine erhöhte Beweglichkeit besitzen. Ein Matrixeffekt war demnach nicht die Ursache für die beobachteten Aufspaltungen.

Da CS ein UV-Absorptionsmaximum bei 260 nm besitzt, wurde die nach der Entladungsreaktion erhaltene Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bestrahlt.* Schon nach kurzer Belichtungszeit erschienen im Matrix-IR-Spektrum einige neue Banden, die in Tab. 4 zusammengefaßt sind. Gleichzeitig nahm die Intensität der CS-Banden um ca. 5 % ab, eine entsprechende Abnahme der CO-Absorption war aufgrund der sehr hohen Ausgangskonzentration nicht zu registrieren. In Abb. 3 ist das Differenzspektrum einer solchen Belichtungsreaktion zusammen mit dem berechneten Spektrum von Thioxoethenon im Triplett-Zustand dargestellt, die Bandenlagen von **S-51** sind hierzu sehr ähnlich (vgl. Tab. 4).

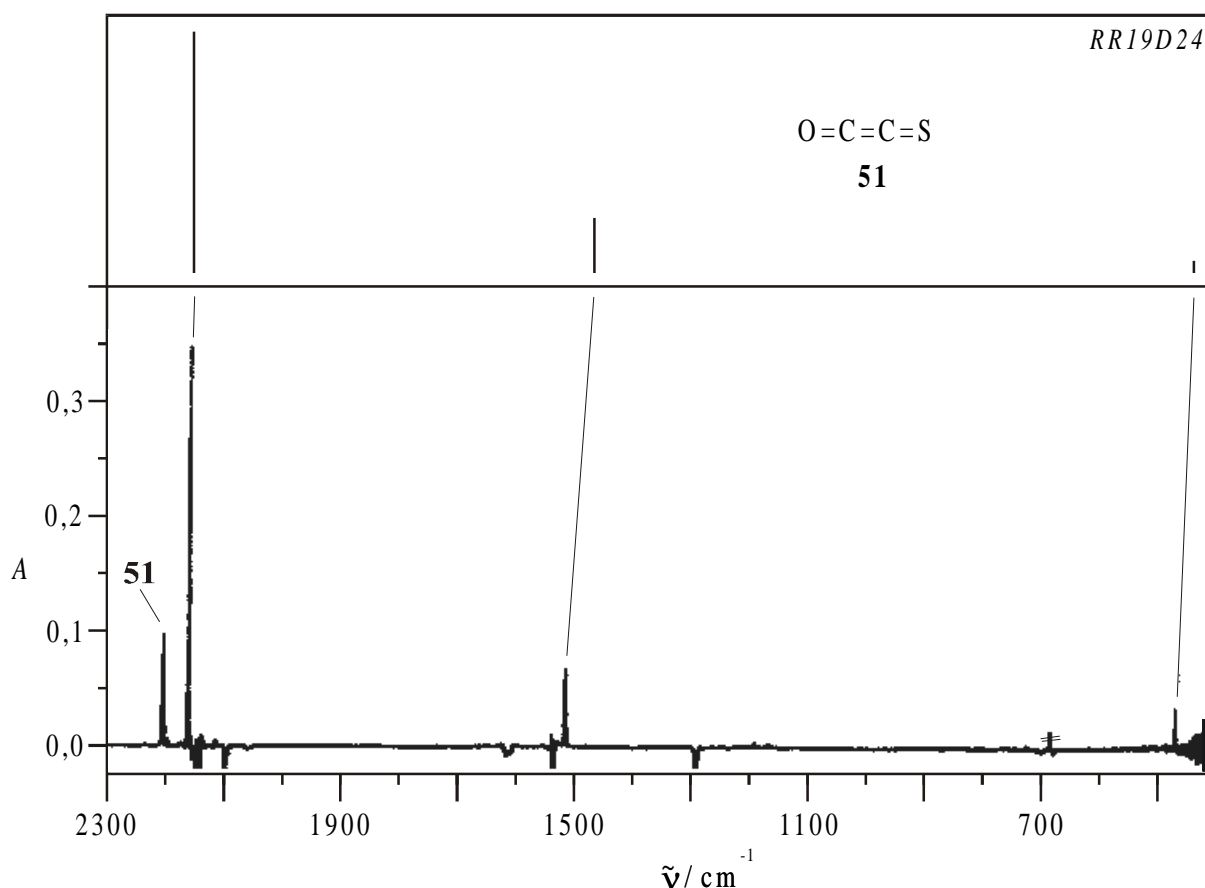


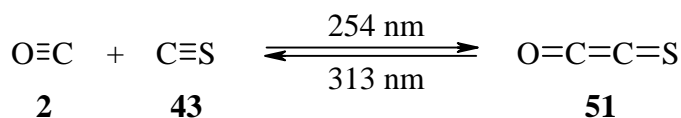
Abb. 3. Unten: Matrix-IR-Differenzspektrum der Photoreaktion $\mathbf{2} + \mathbf{43} \rightarrow \mathbf{51}$ (Ar-Matrix, 10 K, $\lambda = 254$ nm), dargestellt sind nur die entstehenden Banden. Oben: Berechnetes IR-Spektrum (BLYP/6-311+G*) von Thioxoethenon, C_2OS (**51**).

* Eine entsprechende Absorption von CO befindet sich im kürzerwelligen Strahlungsbereich; sie ist deutlich weniger intensiv und der korrespondierende Übergang kann durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ oder 193 nm (Laser) angeregt werden. Wie im Falle der nicht erfolgreichen CO-Dimerisierung bei Bestrahlung von CO alleine führte eine solche Belichtung zu keiner Reaktion.

Auf den ersten Blick scheinen Theorie und Experiment nur teilweise gut übereinzustimmen, da bei 2200 cm^{-1} eine intensive Bande zu sehen ist, die im theoretischen Spektrum nicht vorkommt. Die verbleibenden Absorptionen kann man zwei Streck- und einer Deformationsschwingung von C_2OS (**51**) zuordnen. Die dritte Valenzschwingung wird von der Theorie als sehr wenig intensiv vorausgesagt und ist infolgedessen ebensowenig im Spektrum zu sehen wie die zweite Knickschwingung, die im nicht beobachteten fernen IR-Bereich liegen sollte (s. Tab. 4). Auf der Grundlage dieser Zuordnungen läßt sich die Absorption bei 2200 cm^{-1} dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$ zuschreiben, der seine hohe Intensität einem anharmonischen Resonanzeffekt mit der Fundamentalen ν_1 verdankt. Dieser Resonanzeffekt bewirkt neben der Intensitätsveränderung eine Abstandsvergrößerung der Signallagen beider wechselwirkender Schwingungen.* Die Bandenlagen der ungestörten Schwingungen lassen sich aus den Lagen ($\tilde{\nu}_a$, $\tilde{\nu}_b$) und Intensitäten (I_a , I_b) der experimentell beobachteten Absorptionen durch nachstehende Formel errechnen:^[120]

$$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_b}{2} \pm \frac{\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_b}{2} \cdot \frac{\frac{I_a}{I_b} - 1}{\frac{I_a}{I_b} + 1}$$

So erhält man mit $(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3)_{\text{kor.}} = 2189,3\text{ cm}^{-1}$ einen besser geeigneten Wert zur Abschätzung der nicht direkt beobachtbaren Lage von ν_3 , und der nach obiger Formel korrigierte Wert der intensivsten Absorptionsbande $\tilde{\nu}_1 = 2166,7\text{ cm}^{-1}$ ist derjenige, den man eigentlich mit dem theoretisch berechneten Wert vergleichen muß. Zusätzlich sind im Spektrum bei starker Vergrößerung weitere Kombinationsschwingungen im nicht dargestellten Bereich oberhalb von 2400 cm^{-1} zu registrieren, die einen ähnlichen Resonanzeffekt aufweisen ($\nu_2 + 2\nu_3$ und $\nu_1 + \nu_3$).



Bei Bestrahlen der Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313\text{ nm}$ verschwanden die neuen IR-Banden und der Ausgangszustand war wiederhergestellt. Dieser Prozeß war durch entsprechenden Wechsel der Anregungswellenlänge beliebig oft reproduzierbar. Die beschriebenen Veränderungen im IR-Spektrum sind demnach der obenstehenden Photoreaktion

* Für die ähnliche Wechselwirkung eines Grundtons mit einer Oberschwingung wird in der Spektroskopie meist die Bezeichnung Fermi-Resonanz verwendet.

zuzuordnen. Belichtungen mit anderen Wellenlängen ergaben keine Veränderungen der IR-Signale.

Tab. 4. Berechnete Schwingungsspektren von Thioxoethenon **51** (Triplett und Singulett, BLYP/6-311+G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix,^[a] 10 K; relative Intensitäten in Klammern).

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., T}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., S}} [\text{cm}^{-1}]$
$\nu_2 + 2\nu_3$	σ	2885,4 (0,1)		
$\nu_1 + \nu_3$	σ	2828,2 (0,45)		
$\nu_2 + \nu_3$	σ	2200,1 (32)		
ν_1	σ	2156,0 (100)	2151,1 (100) ^[b]	2151,1 (100) ^[c]
ν_2	σ	1505,2 (20)	1464,4 (23)	1463,4 (22)
ν_3	σ	(ca. 684) ^[d]	662,1 (0,002)	660,6 (0,002)
ν_4	$\pi^{[e]}$	452,2 (9)	437,3 (6)	444,6 (5)
ν_5	$\pi^{[e]}$	-	176,6 (0,05)	181,0 (0,06)

^[a] Für die Werte in einer Xe-Matrix vgl. Kap. 2.4.5. ^[b] Absolute Intensität: 445 km/mol. ^[c] Absolute Intensität: 439 km/mol. ^[d] Aus Kombinationsbanden berechnet. ^[e] Zweifach entartet.

Tab. 5. Experimentelle IR-Bandenlagen von 1-¹³C-Thioxoethenon (**51**) (Ar-Matrix, 10 K) und Vergleich von beobachteten Bandenverschiebungen relativ zur unmarkierten Verbindung mit für Triplett- und Singulett-**51** berechneten (BLYP/6-311+G*) (alle Angaben in cm^{-1} , rel. Intensitäten in Klammern).

Zuordnung	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber., T}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber., S}}$
$\nu_1 + \nu_3$	2780,0 (0,3)	62,5 ^[a]	57,4	57,4
$\nu_2 + \nu_3$	2185,3 (6)	8,4 ^[a]	7,5	7,0
ν_1	2109,3 (100)	53,1 ^[a]	53,4	53,6
ν_2 ¹³ C	1501,8 (22)	3,4	3,5	3,2
¹⁸ O ¹³ C	1476,5	28,7	29,4	29,0
ν_3	ca. 679 ^[b]	ca. 6	4,0	3,8
ν_4	440,0 (7)	12,2	12,0	12,2

^[a] Nach Korrektur aufgrund anharmonischer Resonanz. ^[b] Aus Kombinationsbanden berechnet.

Um weitere Informationen über die Struktur des neu entstandenen Teilchens zu erhalten, wurde ein analoges Experiment mit ^{13}CO durchgeführt. Vom Hersteller der isotonenmarkierten Substanz aus war zusätzlich ein Gehalt an ^{18}O von ca. 10 % gegeben. Wie die Berechnungen erwarten ließen, ist die anharmonische Resonanz zwischen $\nu_2 + \nu_3$ und ν_1 im Molekül O^{13}CCS verringert, da sich die Lagen beider Absorptionen nach der Vorhersage verschieden stark verändern. Die Folge ist eine deutliche Intensitätsverminderung des genannten Kombinationstons (siehe Abb. 4). Vergleicht man die Verschiebungen der beobachteten Absorptionen mit den theoretisch berechneten für **51**, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung fest, insbesondere wenn man die gemessenen Signale von $\nu_2 + \nu_3$ und ν_1 gemäß obenstehender Formel korrigiert (vgl. Tab. 5).

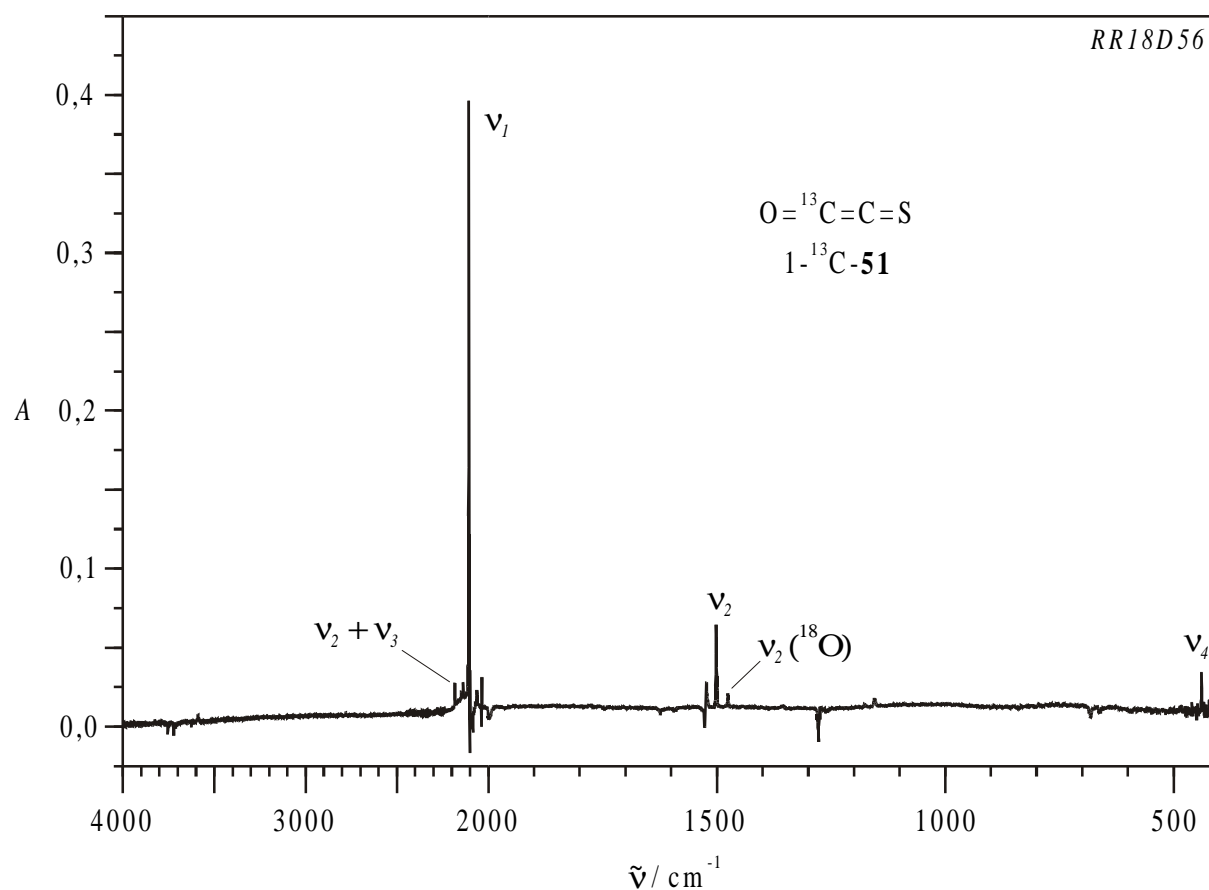


Abb. 4. IR-Spektrum von $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Thioxoethenon ($1\text{-}^{13}\text{C}\text{-}\mathbf{51}$, Ar-Matrix, 10 K).

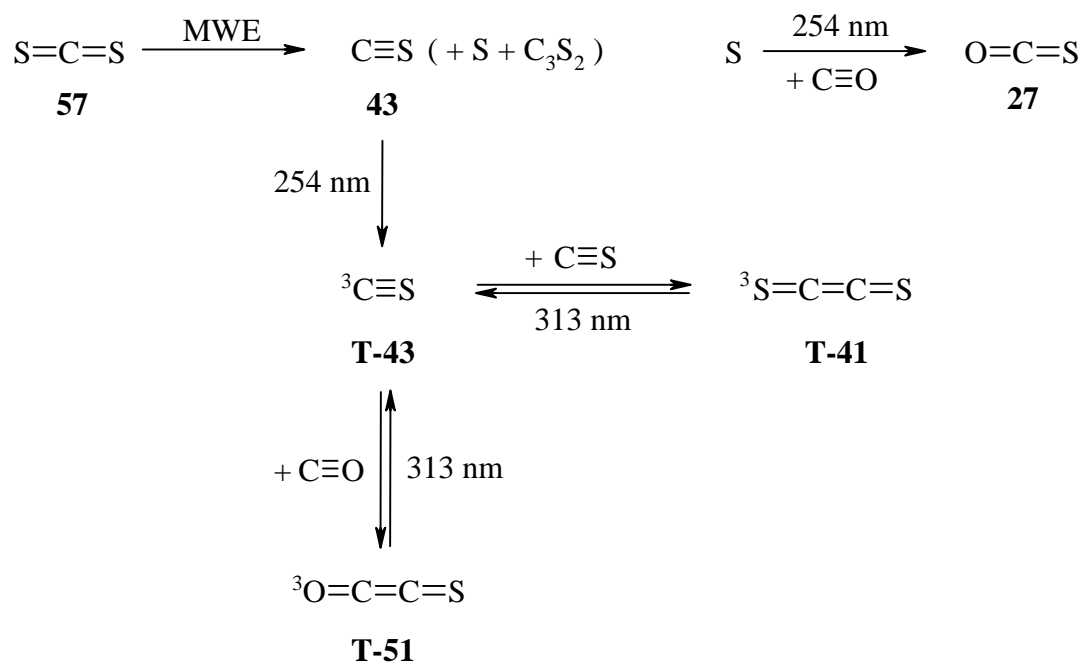
Besonders offensichtlich ist der Nachweis der Linearität der Atomverknüpfung, der u. a. an der Valenzschwingung ν_2 nachzuvollziehen ist: Bei einer gewinkelten Struktur (*bent-S-51*) würde sich das im Isotopenexperiment markierte C-Atom kaum an der entsprechenden

Schwingung beteiligen, so daß nur eine geringfügige Verschiebung erwartet (und auch berechnet) wird. Dagegen stimmt die experimentelle Lagenveränderung von $3,4\text{ cm}^{-1}$ fast exakt mit der für ein lineares Molekül berechneten überein ($3,5$ bzw. $3,2\text{ cm}^{-1}$ (T bzw. S)).

Zusätzlich im Spektrum erkennbar ist ν_2 des Isotopomers $^{18}\text{O}^{13}\text{CCS}$. Die intensivste Bande dieser Spezies liegt vermutlich unter der breiten Absorption des Kohlenmonoxids verborgen ($\tilde{\nu}_{l,\text{ber.}} = 2082,6\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^{13}\text{CO}) = 2092,8\text{ cm}^{-1}$) und ist aufgrund dessen hoher Konzentration auch im Differenzspektrum nicht erkennbar. Die o. g. anharmonische Resonanz fehlt hier offenbar vollständig, so daß keine weiteren Banden dieses Isotopomers im Spektrum auftauchen.

Bei allen Experimenten entstand durch Bestrahlung mit 254 nm neben Thioxoethenon (**51**) in geringen Mengen Ethendithion C_2S_2 (**41**), das anhand seiner einzigen IR-aktiven Absorptionsbande bei 1179 cm^{-1} und durch sein charakteristisches UV-Signal (s. Kap. 1.3.3) identifiziert wurde. Bestrahlung mit 313 (oder rascher mit 366) nm führte erwartungsgemäß zur Spaltung des Moleküls in zwei CS-Einheiten. Ein Absenken des CO-Gehaltes der eingesetzten Gasmischung erhöhte geringfügig die Menge an C_2S_2 (**41**). In diesem Fall lagen mehr Paare von CS-Molekülen im gleichen Matrixkäfig vor, aus denen Kumulen **41** entstehen konnte, wie die dann sichtbare Absorption von $(\text{CS})_2$ anzeigte (s. o.). Ferner war in allen IR-Spektren das Hauptsignal von COS (**27**) sichtbar. Seine Entstehung ist durch Reaktion von Kohlenmonoxid mit Schwefelatomen zu erklären, die bei der Mikrowellenentladung neben CS und C_3S_2 aus dem eingesetzten CS_2 hervorgehen. IR-Signale, die denkbaren Photoisomeren des Thioxoethenons zuzuschreiben wären, waren bei keinem der Experimente zu beobachten.

Mechanistisch gesehen dürfte der erste Schritt der Bildung von C_2OS (**51**) in der Anregung von CS (**43**) mittels 254 nm -Licht in den niedrigsten Triplett-Zustand bestehen, der $79,1\text{ kcal/mol}$ über dem Grundzustand liegt.^[75] Aufgrund der eingestrahnten Energie von ca. $112,5\text{ kcal/mol}$ sollte **T-43** stark vibrationsangeregt entstehen. Dieses energiereiche Teilchen addiert sich dann unter CC-Verknüpfung an ein Molekül Kohlenmonoxid. Steht kein CO zur Verfügung und befindet sich statt dessen ein weiteres Molekül CS im gleichen Matrixkäfig, so bildet sich in analoger Weise Ethendithion (**41**), höchstwahrscheinlich im Triplett-Zustand. Bestrahlung mit längerwelligem Licht spaltet die Heterokumulene unter Erhalt der Multiplizität und das entstehende Triplett-CS kann in den Grundzustand relaxieren. Insgesamt spielen sich vermutlich also folgende Vorgänge ab:



Der alternative Reaktionsweg unter Bildung von Thioxo-oxiranylidene **53** scheint nicht besprochen zu werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte neben der höheren energetischen Lage die Tatsache sein, daß aus triplettangeregtem CS mit CO die entsprechende Verbindung im Triplett-Zustand entstehen müßte. Dieser ist nach den Berechnungen jedoch nicht stabil, sondern isomerisiert zum globalen Minimum der Hyperfläche, **T-51**.

1.3.3 UV-Spektrum von Thioxoethanon

Auch im UV-Spektrum ließen sich photochemische Bildung und Zerfall von Thioxoethanon (**51**) gut verfolgen. Nach der Entladungsreaktion im CS₂/Ar-Gemisch war das Signal von Kohlenstoffmonosulfid (**43**) bei $\lambda = 260 \text{ nm}$ erkennbar. Bei Bestrahlung mit 254 nm-Licht entstanden zwei Signale mit Schwingungsfeinstruktur, von denen das bei $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ liegende von Ethendithion (**41**) herrührte. Gleichzeitig war eine Abnahme der Intensität der CS-Bande registrierbar (s. Abb. 5). Die zweite Absorption, die sich über den Bereich von 280 bis 320 nm erstreckt und ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$ aufweist, verschwand bei Einstrahlen von Licht mit 313 nm Wellenlänge in gleichem Maße wie die IR-Banden von Thioxoethanon (**51**), wobei die zu CS gehörende Bande wieder zunahm.

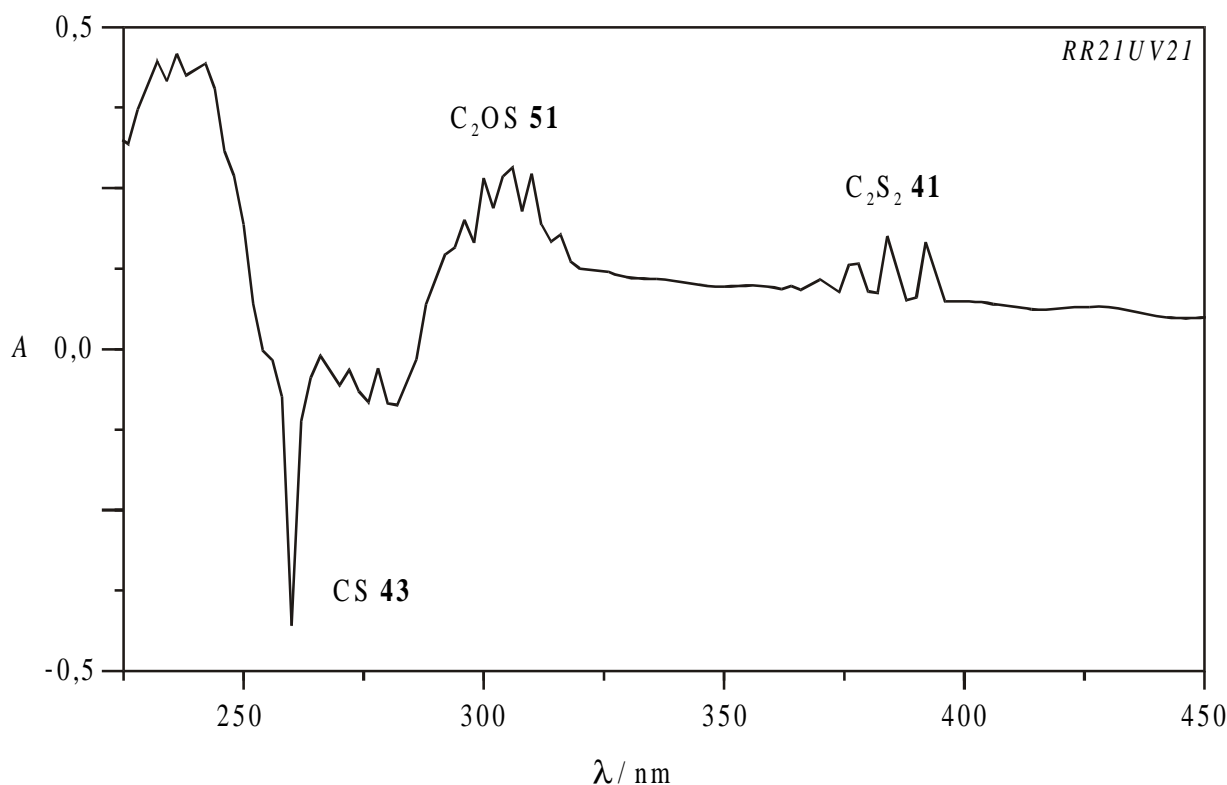


Abb. 5. Differenz-UV-Spektrum der Photoreaktion **2** + **43** → **51** (Ar-Matrix, 10 K, $\lambda = 254$ nm). Verschwindende Banden sind nach unten, neu entstehende nach oben dargestellt. Im Spektrum ist ebenfalls das Signal von Ethendithion (**41**) erkennbar.

Aufgrund des identischen Photoverhaltens ist dieses Signal demnach C₂OS (**51**) zuzuordnen. Die Einzelabsorptionen im Bereich von 285 bis 320 nm weisen untereinander Separationen von ca. 420 bis ca. 490 cm⁻¹ auf. Dieser Wert lässt sich entweder der zweifach entarteten Biegeschwingung ν_4^* oder der Valenzschwingung ν_3^* (jeweils im angeregten Zustand) zuordnen. Ein Signal bei 316 nm lässt sich nicht in diese Reihe einordnen, die Auflösung des bei diesen Versuchen verwendeten UV-Spektrometers betrug jedoch nur 2 nm.

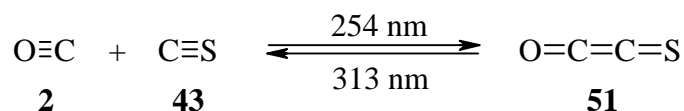
Wie man Tab. 3 in Kap. 1.2 entnehmen kann, passen die für Triplett- und Singulett-Thioxoethenon berechneten Elektronenübergänge ähnlich gut zu dem beobachteten Signal. Eine Aussage über den Grundzustand von **51** ist somit wie schon bei den IR-Spektren nicht möglich.

1.4 Resümee

Die photochemische Addition von Kohlenstoffmonosulfid (**43**) an Kohlenmonoxid (**2**) eröffnete einen Zugang zu matrixisoliertem Thioxoethenon, C₂OS (**51**), der die erstmalige

Beobachtung von IR- und UV-Spektrum dieses Heterokumulens erlaubte. C₂OS ist wie das analog darstellbare, eng verwandte C₂S₂ ein unter Matrixbedingungen beständiges Molekül. Thioxoethanon besitzt eine lineare Struktur, die sich durch Isotopenmarkierungsexperimente IR-spektroskopisch eindeutig beweisen ließ. Dagegen blieb die Frage nach dem elektronischen Grundzustand von C₂OS unbeantwortet. Die Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen geben jedoch keinen Anlaß zu der Annahme einer Verletzung der Hundschen Regel von **51**, die einen Triplett-Grundzustand postuliert. Ein Matrix-ESR-Spektrum der Reaktionsprodukte sollte den elektronischen Grundzustand eindeutig klären können.

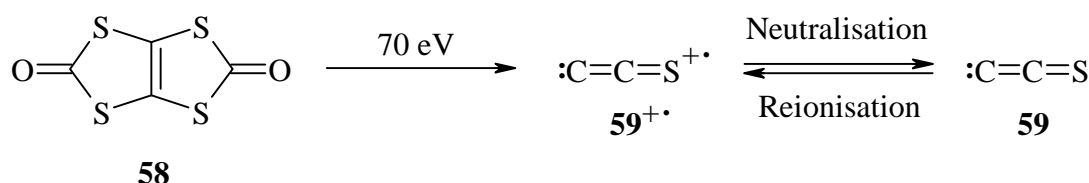
Die Additionsreaktion ist vollständig reversibel, andere Reaktionen zu weiteren Isomeren der gleichen Zusammensetzung waren nicht zu beobachten.



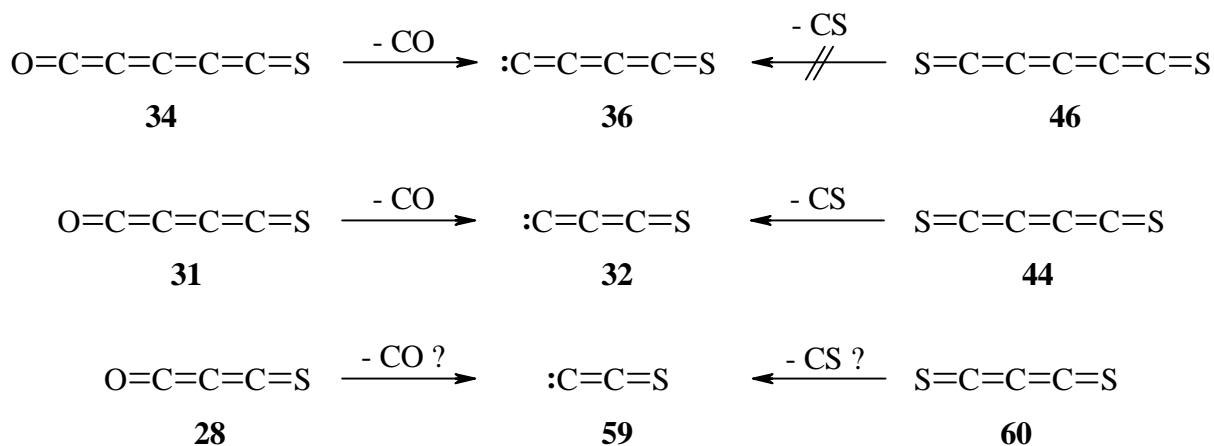
2 Thioxoethenyliden C₂S

2.1 Motivation

Im Jahr 1987 berichteten Saito *et al.* über die Zuordnung zahlreicher Linien in an interstellaren Wolken gemessenen Mikrowellenspektren, die bereits einige Jahre zuvor beobachtet worden waren,^[121] zu Thioxoethenyliden C₂S (**59**).^[78] Dies gelang den Autoren nach der Erzeugung des reaktiven Teilchens im Laboratorium durch eine elektrische Glimmentladung in einem CS₂/He-Gemisch. Die spektroskopischen Hinweise waren konsistent mit einem Molekül in einem linearen Triplett-Zustand.



Neben der Beobachtung des Mikrowellenspektrums gelang die experimentelle Bestimmung der Bindungslängen sowie der Rotationskonstante von C₂S.^[122] Auch das Massenspektrum konnte mittels NRMS aufgenommen werden.^[79] Die pyrolytische oder photolytische Spaltung des für das Radikalkation von **59** verwendeten Vorläufers **58** unter Matrixbedingungen führte dagegen nahezu ausschließlich zu CO und CS₂.^[69] Andere spektroskopische Daten zu **59** – insbesondere IR- oder UV-Absorptionen – waren zu Beginn der Arbeit nicht bekannt.



Die höheren Monosulfide C₃S (**32**) und C₄S (**36**) sind durch photochemische CO-Abspaltung aus den homologen Sulfidoxiden C₄OS (**31**) bzw. C₅OS (**34**) sowie im Falle von C₃S auch durch CS-Abspaltung aus C₄S₂ (**44**) zugänglich (s. Kap. A 3.4).^[70,71] Die Fragmen-

tierungen von C_2OS (vgl. Kap. 1.3) und C_2S_2 ^[88] lassen sich ebenfalls in obiges Schema einordnen. Somit erschien es interessant, die analoge Photolyse von matrixisoliertem C_3S_2 (**60**) bzw. C_3OS (**28**) auf einen möglichen Zugang zum Thioxoethenyliden (**59**) hin zu untersuchen. Die bisherigen Bestrahlungsversuche zur Spaltung von **28** litten unter den zahlreich vorhandenen Nebenprodukten sowie dem Umstand, daß meist zwei Moleküle **28** in einem Matrixkäfig isoliert vorlagen (s. a. Kap. 2.4.1).

Vorteilhaft bei den potentiellen Vorläufern **60** und **28** ist, daß beide in Substanz darstellbar und unter normalen Bedingungen einigermaßen stabil sind. Die Synthese und die Matrixisolierung beider Verbindungen ohne störende Nebenprodukte versprachen somit bessere Aussichten, das Auftreten von **59** als mögliches Intermediat bei der Matrix-Photolyse von **60** und **28** zu untersuchen.

2.2 Theoretische Betrachtungen – die C_2S -Hyperfläche

In der Literatur sind mehrere quantenmechanische Berechnungen zum System C_2S zu finden. Xie und Schaefer berechneten 1992 die Strukturen und Infrarotspektren von zwei Isomeren der C_2S -Hyperfläche in verschiedenen elektronischen Zuständen u. a. unter Verwendung von Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CISD) in Kombination mit verschiedenen Polarisationsbasissätzen.^[123] Als energetisch günstigste Struktur erhielten sie wie erwartet stets das lineare Triplett- C_2S (**T-59**). Das Singulett **S-59** sowie die ringförmige Verbindung besaßen dagegen höhere Energien, z. B. betrug das Singulett-Triplett-Gap für **59** auf dem Niveau CISD/TZ2P+Davidson-Korrektur 11,3 kcal/mol.

Da das vorliegende System aus nur drei Atomen besteht, war es naheliegend, die C_2S -Hyperfläche auch mit aufwendigen *coupled cluster*-Methoden abzutasten. Die mit CCSD(T)[full]/6-311+G* erhaltenen Ergebnisse* sind zusammen mit den Werten nach B3LYP/6-311+G* in Abb. 6 dargestellt. Auch hier ergibt sich als globales Minimum die lineare Atomfolge (**59**) im Triplett-Zustand. Der Energieunterschied zum linearen Singulett-Molekül, das ebenfalls ein existenzfähiges Teilchen darstellt, beträgt 5,3 kcal/mol, es gelten jedoch wiederum die Einschränkungen bei der Beschreibung eines Singulett-Diradikals durch die verwendeten Rechenmethoden (vgl. Kap. 1.2). Die berechneten Bindungslängen in **59** (r_e , vgl. Tab. 7) stimmen bei beiden Elektromeren sehr gut mit den aus den Rotationskonstanten

* Die Rumpfelektronen wurden hier also nicht wie gemeinhin üblich als *frozen core* behandelt.

verschiedener Isotopomere ermittelten experimentellen Werten überein ($r_{s, C-C} = 1,3101 \text{ \AA}$, $r_{s, C-S} = 1,5669 \text{ \AA}$).^[122]

Die Ringverbindung **61**, die man aufgrund der ermittelten CC-Bindungslänge von $1,4584 \text{ \AA}$ nicht als Thiacyclopropin, sondern als Thiacyclopropandiylden auffassen sollte, liegt $23,2 \text{ kcal/mol}$ über **T-59**, und könnte somit durchaus einem experimentellen Nachweis zugänglich sein. Von **61** ließ sich nur die Singulett-Spezies als Minimum lokalisieren, das entsprechende Triplett „isomerisiert“ im Gegensatz zu den Ergebnissen von Xie und Schaefer zur linearen Atomanordnung. Zusätzlich wurde die letzte denkbare Atomverknüpfung bei gleicher Zusammensetzung rechnerisch untersucht: Die Abfolge CSC stellt bei beiden Methoden keine stabile Struktur dar. Nur nach Einschätzung von BLYP/6-311+G* ist dieses Molekül im Triplett-Zustand ein bei $E_{\text{rel}} = +85,7 \text{ kcal/mol}$ liegender, stationärer Punkt ohne negative Schwingungsfrequenz (C_{2v} -Symmetrie, CSC-Winkel $172,6^\circ$).

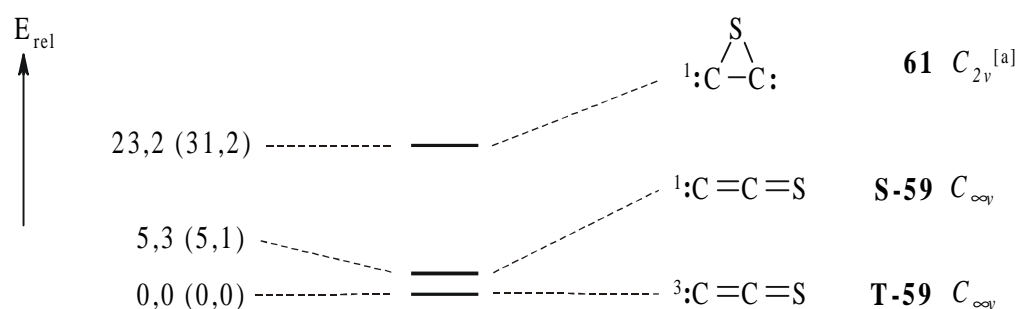


Abb. 6. Relative Energien der C_2S -Isomere **59** und **61** nach CCSD(T)[full]/6-311+G*, Werte nach B3LYP/6-311+G* in Klammern. Punktgruppe kursiv.^[a] Kein stabiles Triplett.

Eine bessere Einschätzung der energetischen Verhältnisse bei linearem Thioxoethenyliden (**59**) in beiden Zuständen sollte durch CAS-Rechnungen zugänglich sein. Die mit verschiedenen großen Anregungsräumen und Basissätzen erzielten Ergebnisse in Tab. 6 zeigen, daß der Energieunterschied zwischen **S-** und **T-59** bei ca. 12 kcal/mol eingestuft wird. Janoschek kommt auch bei Verwendung größerer Basissätze zu einem sehr ähnlichen Wert.^[19] Die Elektronenverteilung beim Singulett- C_2S ist in Analogie zu C_2OS (**51**) mit der beim Triplett vergleichbar, hier liegt also nach den Berechnungen ebenfalls ein offenschaliges Singulett-Diradikal vor. Im Unterschied zu **51** ist für die Ausbildung dieser Diradikal-Konfiguration kein großer CAS-Raum nötig, nur bei den CAS(2,4)-Rechnungen mit dem kleineren Basissatz sind die π -Elektronen gepaart.

Tab. 6. Energetische Lage [kcal/mol] von Singulett-Thioxoethenyliden (**S-59**) relativ zu **T-59**, erhalten durch CAS(x,y)-Rechnungen mit verschiedenen Konfigurationsräumen und Basissätzen. x = Zahl der π -Elektronen, y = Zahl der π -Orbitale.

Methode	Basissatz	ΔE_{S-T}
CAS(2,4)	6-31G*	11,5
	6-311+G*	16,7
CAS(6,8)	6-31G*	12,0
CAS(6,10)	6-311+G*	12,4

Eine 1997 von Lee veröffentlichte Dichtefunktionalstudie zu Kohlenstoffmonosulfiden enthält das mit der Methode BLYP/6-311+G* berechnete IR-Spektrum von ^3CCS .^[86] Dieses Verfahren zeigte schon beim C_2OS (**51**) eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Spektren der anderen Isomere bzw. Konfigurationen waren nicht Bestandteil dieser Studie, so daß es erforderlich war, entsprechende Berechnungen selbst anzustellen. Beim Singulett-Thioxoethenyliden (**S-59**) erhält man wie beim Thioxoethenon (**51**) aufgrund der mit **T-59** sehr ähnlichen Geometrie nahezu identische IR-Bandenlagen (vgl. Tab. 7), so daß eine Differenzierung zwischen beiden elektronischen Zuständen aufgrund des IR-Spektrums nicht möglich erscheint.

Tab. 7. Berechnete IR-Absorptionen (BLYP/6-311+G; in cm^{-1} , absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und Bindungslängen (CCSD(T)[full]/6-311+G*; in Å) von Thioxoethenyliden **59** (Triplet und Singulett).

Schwingung	Rasse	T-59	S-59
ν_1	σ	1645,2 (54,5)	1651,5 (57,8)
ν_2	σ	816,1 (13,2)	812,8 (13,1)
ν_3	$\pi^{[a]}$	237,7 (16,3)	243,4 (13,4)
r_{C-C}		1,3247	1,3264
r_{C-S}		1,5765	1,5801

^[a] Zweifach entartet.

Tab. 8. Berechnete UV-Übergänge [nm] von Triplet- und Singulett-Thioxoethenyliden (**59**) (Werte nach CIS//B3LYP und TD-B3LYP, Basissatz jeweils 6-311+G*). Oszillatorstärken in Klammern.

	CIS//B3LYP		TD-B3LYP	
T-59	245,2 (0,2104)	502,7 (0,0092)	280,3 (0,0081)	850,4 (0,0002)
S-59	244,2 (0,1615)	481,1 (0,0081)	277,7 (0,0073)	778,9 (0,0002)

Zusätzlich wurden auch die UV-Absorptionen der linearen Spezies berechnet. Beide verwendeten Methoden sagen jeweils zwei Elektronen-Übergänge für **T**- und **S-59** voraus, wobei die kürzerwelligen, intensiveren Banden der Elektromere sehr ähnlich liegen. Die schwächeren längerwelligen Signale sind dagegen etwas voneinander separiert und könnten möglicherweise für die Zuordnung eines beobachteten UV-Spektrums von **59** zum Singulett- oder Triplett-Zustand ausreichen.

Ein letztes Augenmerk der theoretischen Betrachtungen galt der energetischen Lage der aus beiden Vorläufermolekülen C_3S_2 und C_3OS zu erwartenden Spaltprodukte. Abb. 7 zeigt deren relative Energien im Vergleich zu den Edukt-Teilchen nach B3LYP/6-311+G*.

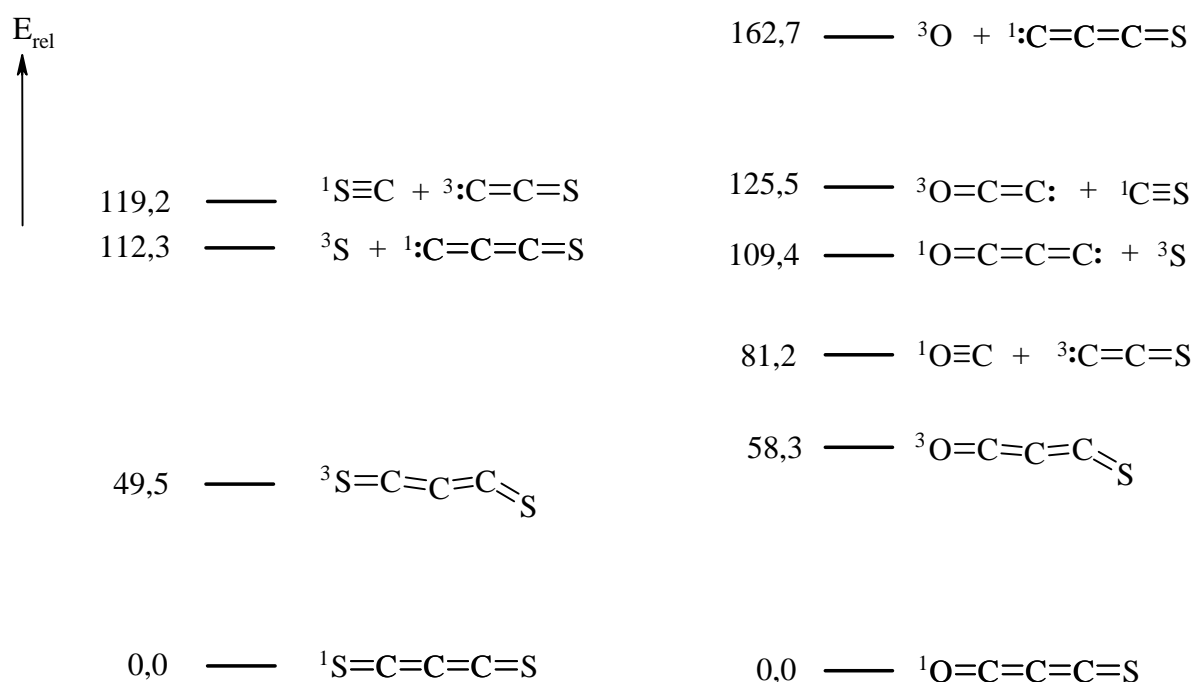


Abb. 7. Relative Energien [kcal/mol] der möglichen Spaltprodukte und des jeweils niedrigsten Triplett-Zustands von C_3S_2 und C_3OS nach B3LYP/6-311+G*.

Da bei allen Reaktionspfaden jeweils ein Bruchstück einen Triplett-Grundzustand hat, ist es denkbar, daß die verschiedenen Spaltungsreaktionen über die Anregung des Eduktmoleküls in einen Triplett-Zustand verlaufen. Bei beiden Vorläufern liegt das tiefste Triplett den Berechnungen zufolge in Energiebereichen, die schon durch langwelliges Licht bis ca. 500 nm zugänglich sind. Dies steht qualitativ im Einklang mit dem Phosphoreszenz-Spektrum von C_3S_2 , das Takeuchi und Tasumi durch Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 488$ nm beobachten konnten.^[124] Das Auslösen einer Fragmentierung erfordert bei C_3S_2 jedoch energiereichere Strahlung von 254 oder 248 nm Wellenlänge (entsprechend 112,6 bzw.

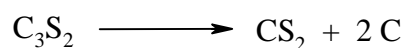
115,3 kcal/mol), bei C_3OS reicht theoretisch die Energie aus, die in 366 oder 313 nm-Licht enthalten ist (78,1 bzw. 91,4 kcal/mol), um eine CO-Abspaltung zu induzieren. Mit kürzerwelliger Strahlung sind zusätzlich die anderen Prozesse möglich, die unter Umständen auch zu den am höchsten gelegenen Produkten C_3S und O führen können.

2.3 Photochemie von C_3S_2

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften von C_3S_2 /Ar-Gasmischungen

Propadiendithion,* C_3S_2 (**60**), ist eine Substanz, die bereits seit Ende des letzten Jahrhunderts bekannt ist.^[93] Die Darstellung von **60** beruht in der Mehrzahl der beschriebenen Synthesen auf einer elektrischen Entladung in Kohlenstoffdisulfid CS_2 .^[94] Auch das in der vorliegenden Arbeit verwendete C_3S_2 , freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Winnewisser (Justus-Liebig-Universität Gießen) zur Verfügung gestellt, wurde auf diese Weise erzeugt.

C_3S_2 , das in Substanz bei Raumtemperatur eine tiefdunkelrote Flüssigkeit darstellt, besitzt einen ausreichend hohen Dampfdruck, um zusammen mit Argon oder einem anderen Matrixbildner die Herstellung einer Gasmischung zu ermöglichen. Der Gehalt einer solchen Mischung betrug typischerweise etwa 1:2000, entsprechend 0,05 % C_3S_2 . Frisch hergestellte Ansätze enthielten anfänglich so gut wie kein CS_2 als Verunreinigung, im Laufe der Zeit nahm dessen Menge jedoch auf Kosten von **60** zu. Gleichzeitig überzog sich der verwendete Glaskolben auf der Innenseite mit einer metallisch glänzenden, grauen Schicht, die das Ergebnis von Zersetzungsprozessen war, deren Natur jedoch nicht näher bestimmt wurde. Die Bruttogleichung



legt dabei nahe, daß es sich um Graphit handeln könnte. Da Disulfid **60** im sichtbaren Spektralbereich eine Absorption bei $\lambda = 482$ nm besitzt,^[95] wurden die Gasmischungen vor Licht geschützt aufbewahrt, um die Zersetzung einzudämmen.

* Die ältere Bezeichnung „Kohlensubdisulfid“ für C_3S_2 ist seit der Darstellung anderer Verbindungen des Typs C_xS_y mehrdeutig, aus diesem Grund wird der IUPAC-Name bevorzugt.

2.3.2 Photolyse einer C₃S₂/Ar-Matrix

Die aus C₃S₂ und Argon bestehende Gasmischung wurde auf ein gekühltes Matrixfenster kondensiert, wobei den dabei gewählten Parametern wie Aufdampfgeschwindigkeit und Temperatur des Fensters beim Deponieren einige Bedeutung hinsichtlich der späteren Photolyseprodukte zukam. Durch eine geringe Aufdampfgeschwindigkeit sowie Tempern des Matrixträgers auf ca. 15 K während der Abscheidung sollte eine Matrix erhältlich sein, in der die Eduktmoleküle gut isoliert vorliegen, da sich unter diesen Bedingungen aufgrund der etwas erhöhten Beweglichkeit der Teilchen ein idealerer Festkörper ausbilden kann. Wird die C₃S₂/Ar-Matrix unter Anwendung hoher Aufdampfraten und ohne Gegenheizen des Matrixfensters erzeugt, ist verstärkt mit der Einlagerung zweier Substrat-Moleküle in einem Käfig zu rechnen.

2.3.2.1 Photolyseprodukte aus monomerem C₃S₂

Bestrahlte man eine C₃S₂/Ar-Matrix, die durch langsames Deponieren unter Gegenheizen erhalten wurde, mit den üblichen Lichtwellenlängen von Quecksilberhoch- und Niederdrucklampen, erwies sich C₃S₂ als photostabil. Verwendete man dagegen Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm, so ließen sich im IR-Spektrum zahlreiche Veränderungen beobachten. Unter gleichzeitiger Abnahme der Eduktbanden erschienen im Spektrum mehrere neue Signale (s. Abb. 8). Hierbei bildete sich bereits nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand aus, es stellte sich also ein photochemisches Gleichgewicht ein.

Tab. 9. Berechnete Schwingungsspektren von Thioxoethenyliden (**59**) (Triplett und Singulett, BLYP/6-311+G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen^[a] (Ar-Matrix,^[b] 10 K) nach der Photolyse von C₃S₂ mit $\lambda = 248$ nm. Relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., T}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., S}} [\text{cm}^{-1}]$
$2\nu_1$		3311,1 (14,8)		
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$		2763,4 (2,3)		
ν_1	σ	1666,6 (100)	1645,2 (100) ^[c]	1651,5 (100) ^[d]
ν_2	σ	862,7 (18,9)	816,1 (24)	812,8 (23)
ν_3	$\pi^{[e]}$	(ca. 234) ^[f]	237,7 (30)	243,4 (23)

^[a] Alle Banden aufgespalten. Angegeben ist die Lage des intensivsten Signalteils. ^[b] Für die Werte in einer Xe-Matrix vgl. Kap. 2.4.5. ^[c] Absolute Intensität: 54,5 km/mol. ^[d] Absolute Intensität: 57,8 km/mol. ^[e] Zweifach entartet. ^[f] Aus der Kombinationsbande berechnet.

Zum einen entstanden mit Signalen bei 2046 und 725 cm^{-1} zwei Absorptionen, die charakteristisch für C_3S (**32**) sind. Die dritte typische Bande dieses Moleküls war dabei vermutlich vom stets vorhandenen Signal des CS_2 verdeckt. Zum anderen ließ sich durch eine Absorption bei ca. 1280 cm^{-1} die Bildung von Kohlenstoffmonosulfid, CS (**43**), nachweisen. Die verbleibenden, unbekannten Banden sind in Tab. 9 zusammengestellt. Durch Vergleich mit dem berechneten IR-Spektrum sind sie Thioxoethenyliden, C_2S (**59**), zuzuordnen, wobei eine Unterscheidung zwischen Singulett- und Triplett-**59** aufgrund der Ähnlichkeit der Signallagen nicht möglich ist.

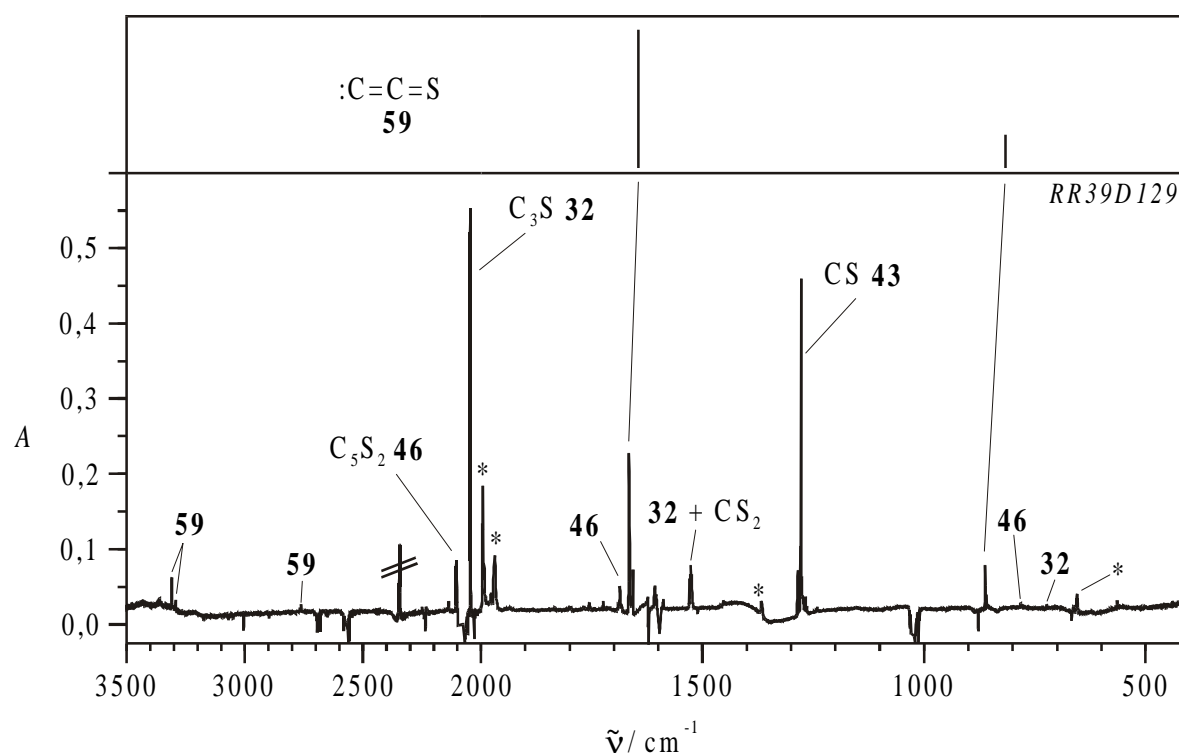
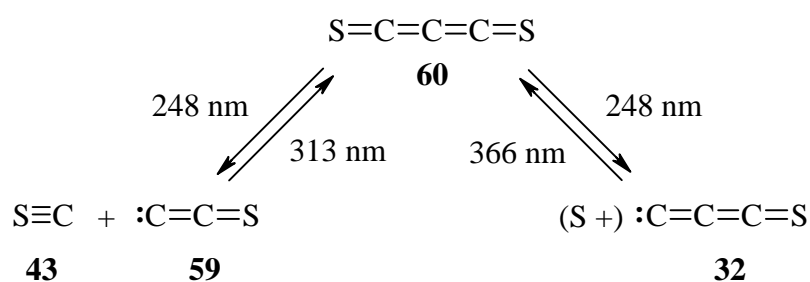


Abb. 8. Unten: Differenz-IR-Spektrum nach Laser-Photolyse einer $\text{C}_3\text{S}_2/\text{Ar}$ -Matrix mit $\lambda = 248 \text{ nm}$. Dargestellt sind nur die Produktsignale. *: Nicht eindeutig zuzuordnende Absorptionen, s. Text. Oben: Berechnetes IR-Spektrum (BLYP/6-311+G*) von Thioxoethenyliden, C_2S (**59**).

Zwei der beobachteten Absorptionen sind den beiden Valenzschwingungen des linearen Moleküls zuzuordnen. Die schwache Kombinationsbande bei 2763,4 cm^{-1} läßt darauf schließen, daß die Knickschwingung im Einklang mit der theoretischen Vorhersage bei ca. 230 bis 240 cm^{-1} zu finden sein müßte. Entsprechende Messungen im sonst nicht registrierten FIR-Bereich ergaben jedoch trotz der vorhergesagten beträchtlichen Intensität des Signals keine Hinweise auf eine zu Verbindung **59** gehörende Bande. Ein Grund hierfür waren die je

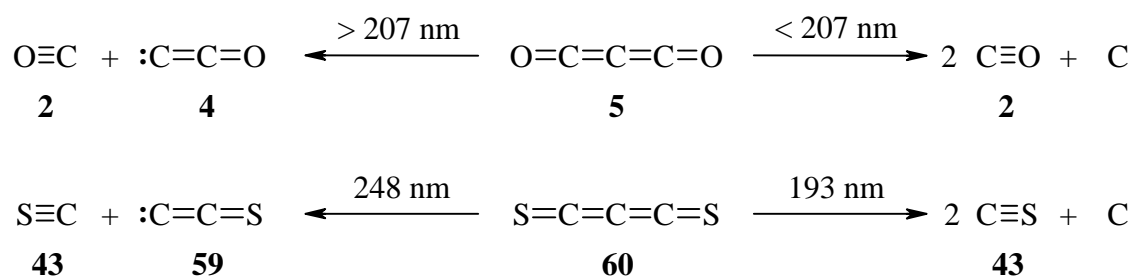
nach Messung unterschiedlich stark ausgeprägten Absorptionen von Wasser in diesem Spektralbereich, die sich nicht eliminieren ließen.

Die Rekombination von C_2S (**59**) mit CS (**43**) konnte durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm ausgelöst werden, andere Produkte als C_3S_2 waren dabei nicht nachweisbar. Die Banden von C_3S (**32**), das durch Abtrennung eines IR-spektroskopisch nicht beobachtbaren Schwefelatoms entstanden sein mußte, verschwanden darüber hinaus mit 366 nm-Licht. Auch in diesem Fall entstanden keine anderen Absorptionen als die der eingesetzten Verbindung. Insgesamt läßt sich die Laser-Photolyse von C_3S_2 (**60**) mit 248 nm wie folgt veranschaulichen:



Beide Möglichkeiten der Bindungsspaltung im C_3S_2 können demnach im Experiment durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm beobachtet werden. Dies ist nicht verwunderlich, da der Bruch beider Bindungsarten einen nahezu gleichen Energiebetrag erfordert (vgl. Kap. 2.2). Der Mechanismus der Fragmentierung des C_3S_2 -Moleküls beruht wahrscheinlich auf einer Absorption von zwei Photonen aus dem eingestrahnten Laserlicht hoher Photonendichte, da mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm (Hg-Niederdrucklampe) keine Reaktion induzierbar war. Der geringfügige Energie-Unterschied beider Strahlungen von 2,7 kcal/mol dürfte hier keine Rolle spielen. Die Hypothese, daß C_3S_2 gegenüber 254 nm-Licht nur scheinbar photostabil ist und die Spaltprodukte aufgrund einer sehr raschen Rekombination mit dieser Strahlung nicht nachzuweisen sind, ließ sich dadurch widerlegen, daß die Rückreaktion von durch Laser-Photolyse erzeugtem C_2S mit 254 nm in Gegenwart von CS nur sehr langsam vonstatten geht. Der Grund für die beobachtete, schnelle Einstellung des Photogleichgewichts zwischen C_3S_2 einerseits und $C_2S + CS$ andererseits ist vermutlich die starke Anregung des CS -Moleküls mit der eingestrahnten Wellenlänge von 248 nm. Da jeweils ein Spaltprodukt (S oder C_2S) höchstwahrscheinlich in einem Triplett-Zustand vorliegt, muß in obigem Mechanismus ein *inter system crossing* (ISC) stattfinden. Ob dieser Multiplizitätswechsel vor oder nach dem Bindungsbruch geschieht, kann nicht näher bestimmt werden.

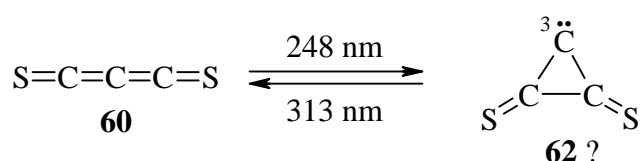
Bestrahlte man die Matrix mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 193$ nm, war nur ein sehr geringer Umsatz von C_3S_2 feststellbar. Einziges Produkt hierbei war CS, Banden von C_2S ließen sich nicht detektieren. Eine Rückreaktion des CS war weder mit $\lambda = 254$ nm, noch mit 313 nm-Licht möglich. Diese Umstände lassen vermuten, daß das verwendete Laserlicht C_3S_2 in geringem Ausmaß in zwei Moleküle CS spaltete, wobei ein C-Atom verblieben sein mußte, das keine Folgereaktion einging (vgl. hierzu auch Kap. 2.4.3). Eine Dimerisierung der in einem Matrixkäfig eingeschlossenen CS-Moleküle zu C_2S_2 war nicht zu beobachten, die Mengen waren offenbar für einen Nachweis zu gering. Energetisch sind für den konzertierten Spaltungsvorgang 223,1 kcal/mol nötig (B3LYP/6-311+G*), die wiederum nur durch einen Zwei-Photonenprozeß aufgebracht werden können. Eine andere Deutung wäre eine sehr rasche Folgedissoziation von C_2S mit $\lambda = 193$ nm, die nach der CS-Abspaltung aus C_3S_2 zusätzliche 103,9 kcal/mol erfordert. Die geringfügig energiereichere, aber weniger intensive 185 nm-Strahlung der Hg-Niederdrucklampe kann den bei Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 193$ nm beobachteten Prozeß jedenfalls nicht induzieren. In diesem Zusammenhang ist der Vergleich mit der Photolyse von C_3O_2 (**5**) interessant, die sich analog darstellt: Dioxid **5** liefert bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 207$ nm als Hauptprodukte C_2O (**4**) und CO (**2**). Bei kürzeren Wellenlängen tritt dagegen vermehrt Spaltung in zwei CO-Moleküle und ein C-Atom ein, wobei trotz zahlreicher Untersuchungen nicht klar ist, ob die drei Fragmente konzertiert entstehen oder zwischenzeitlich das Monoxid **4** auftritt.^[29,30] Eine weitere Analogie zur C_3O_2 -Photolyse läßt sich den von Jacox *et al.* hierzu veröffentlichten Matrix-IR-Spektren entnehmen.^[21] Man erkennt zwei der damals noch nicht zugeordneten IR-Absorptionen von C_3O (**9**), das durch die Abspaltung eines O-Atoms aus dem Dioxid entstanden sein dürfte.*



Zusätzliche, neue IR-Signale (in Abb. 8 mit einem Stern markiert) ließen sich bei der Laser-Photolyse mit $\lambda = 248$ nm beobachten, wenn die Lichtpulse nicht durch eine

* Die Autoren geben mit der Reaktion $\text{C} + \text{C}_2\text{O}$ einen alternativen Bildungsweg für C_3O an, der jedoch nur möglich ist, wenn zwei Moleküle C_3O_2 im gleichen Käfig isoliert vorliegen. Die beträchtliche Intensität des Hauptsignals von C_3O in diesen Spektren spricht jedoch gegen diesen Vorschlag.

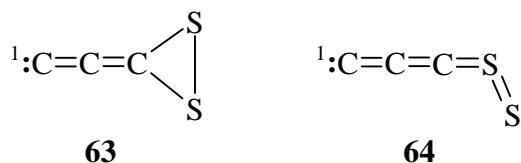
Zerstreuungslinse defokussiert auf die Matrix trafen. Bei den oben beschriebenen Experimenten mit Defokussierung waren diese Absorptionen bei 1997,2, 1970,3, 1367,7 sowie 655,4 cm⁻¹ nur schwach zu sehen. Diese Banden, die sich aufgrund ihres bei verschiedenen Versuchen unterschiedlichen Intensitätsmusters mindestens zwei Verbindungen zuordnen lassen, verschwanden ebenfalls nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm. Als Produkt dieser Reaktion entstand wiederum nur C₃S₂. Für eine Zuordnung kommen somit nur Isomere der vorhandenen Spezies C₃S₂, C₃S und C₂S in Frage. Ringförmiges C₂S (**61**) besitzt seine intensivste Bande *ab initio*-Rechnungen zufolge bei 1126 cm⁻¹ neben zwei etwa halb so starken Signalen, die bei 703 und 686 cm⁻¹ liegen sollen.^[123] Damit scheidet dieses Teilchen als mögliche Ursache der beobachteten Absorptionen aus. In der Literatur findet sich von allen weiteren denkbaren Isomeren darüber hinaus nur noch das IR-Spektrum von 2,3-Dithioxocyclopropanyliden (**62**) im Triplett-Zustand.* Seine intensivste Bande liegt nach Lee *et al.* bei 1434 cm⁻¹ (BLYP/6-311G*), energetisch wird es 79,6 kcal/mol über dem linearen C₃S₂-Molekül eingestuft.^[97] Da die weiteren Absorptionen der Ringverbindung **62** nach der Vorhersage bedeutend schwächer sein sollen, könnte diese Spezies für das wenig intensive Signal bei 1367,7 cm⁻¹ verantwortlich sein. Die Zuordnung aufgrund von nur einer Bande ist jedoch unsicher. Die nachstehende Reaktion läßt sich als Retro-Carben-Allen-Umlagerung auffassen, aber auch über cheletrope Addition eines CS-Moleküls an die CC-Doppelbindung von C₂S nach der Fragmentierung des Kumulens **60** ist die Bildung von Verbindung **62** denkbar.



Von den weiteren Isomeren mit der Zusammensetzung C₃S₂ besitzen die Verbindungen **63** und **64** mit 2005,7 bzw. 2013,0 cm⁻¹ eine jeweils intensivste berechnete IR-Absorption (BLYP/6-31G*), die mit den beobachteten Signalen 1970,3 und 1997,2 cm⁻¹ korrelieren könnte. Die anderen Banden dieser Moleküle sind bedeutend intensitätsschwächer, so daß auch hier eine Zuordnung zwar möglich, aber unsicher ist. Die Entstehung beider Spezies ist über die Abspaltung eines terminalen S-Atoms aus dem Edukt-Teilchen **60** mit anschließender Rekombination an einer anderen Stelle im verbliebenen C₃S-Fragment denkbar.

* Das entsprechende Singulett-Teilchen stellt eigenen Berechnungen zufolge kein stabiles Teilchen dar, während der Geometrie-Optimierung erfolgt „Ringöffnung“ zu linearem SCCCS.

Energetisch liegen diese Moleküle bei $E_{\text{rel}} = +88,8$ bzw. $+107,3$ kcal/mol über der linearen Ausgangsverbindung. Sie bringen demnach gegenüber den Einzelfragmenten $\text{C}_3\text{S} + \text{S}$ einen Energiegewinn von 23,5 bzw. 5,0 kcal/mol (B3LYP/6-311+G*). Ihre Bildung ist also thermodynamisch leicht begünstigt.



Die berechneten Isomere der Zusammensetzung C_3S weisen keine theoretischen IR-Spektren auf, die zu den beobachteten Absorptionen passen. Die Strukturen, Energien und IR-Signale dieser Spezies finden sich zusammen mit denen der C_3S_2 -Isomere in Teil E 2. Die Herkunft des Signals bei $655,4 \text{ cm}^{-1}$ bleibt somit unklar.*

2.3.2.2 Aufspaltungen der IR-Signale von C_2S und CS – van-der-Waals-Komplexe I

Wie man in Abb. 9 (untere Spur) leicht erkennen kann, waren die Banden von Thioxoethenyliden und von CS nach der Erzeugung aus C_3S_2 stark aufgespalten. Um herauszufinden, ob es sich bei diesem Phänomen um einen Matrixeffekt aufgrund verschiedener *sites* handelte, wurde die Matrix nach der Laser-Photolyse mehrere Minuten auf 25 bis 30 K getempert. Die Folge hiervon war eine Intensitätsverminderung der C_2S - und CS -Signale bei gleichzeitigem Anstieg der Absorptionen des Edukts C_3S_2 . Auch das zweite Spaltprodukt C_3S reagierte bei diesen Bedingungen zurück. Die Aktivierungsbarriere für die Rekombination der Photofragmente scheint damit so niedrig zu sein, daß die geringe Erhöhung der thermischen Energie beim Tempern schon für die Rückreaktion ausreicht. Eine ähnliche Beobachtung machten auch Jacox *et al.* beim sauerstoffanalogen Molekül C_2O , das bei Anwesenheit eines CO -Teilchens im gleichen Matrixkäfig beim Tempern der Matrix auf 35 K zu C_3O_2 reagierte.^[21]

Wenn die Matrix nach der Laser-Belichtung einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt war, verschwanden einige Signalteile beider Produktteilchen der CC -Bindungsspaltung nahezu selektiv. Gezielt auslösen konnte man diese unvollständige Rückreaktion durch Einstrahlen von Licht der Wellenlängen $\lambda > 660 \text{ nm}$. Die verbliebenen Signalanteile der betrachteten

* Die Verbindung CSC (Triplett-Molekül) besitzt nach BLYP/6-311+G* eine intensive Absorption bei 655 cm^{-1} (s. Kap. E 2). Ihre Entstehung durch Rekombination von $\text{CS} + \text{C}$ ist unwahrscheinlich.

Bandengruppen (z. B. $1659,1\text{ cm}^{-1}$ bei der Grundschiwingung ν_1 von C_2S) blieben auch bei Anwendung sehr langer Belichtungszeiten mit langwelligem Licht praktisch unverändert. Erst ein Wechsel der Anregungswellenlänge auf 313 nm (s. o.) löste die erwartete Reaktion aus.

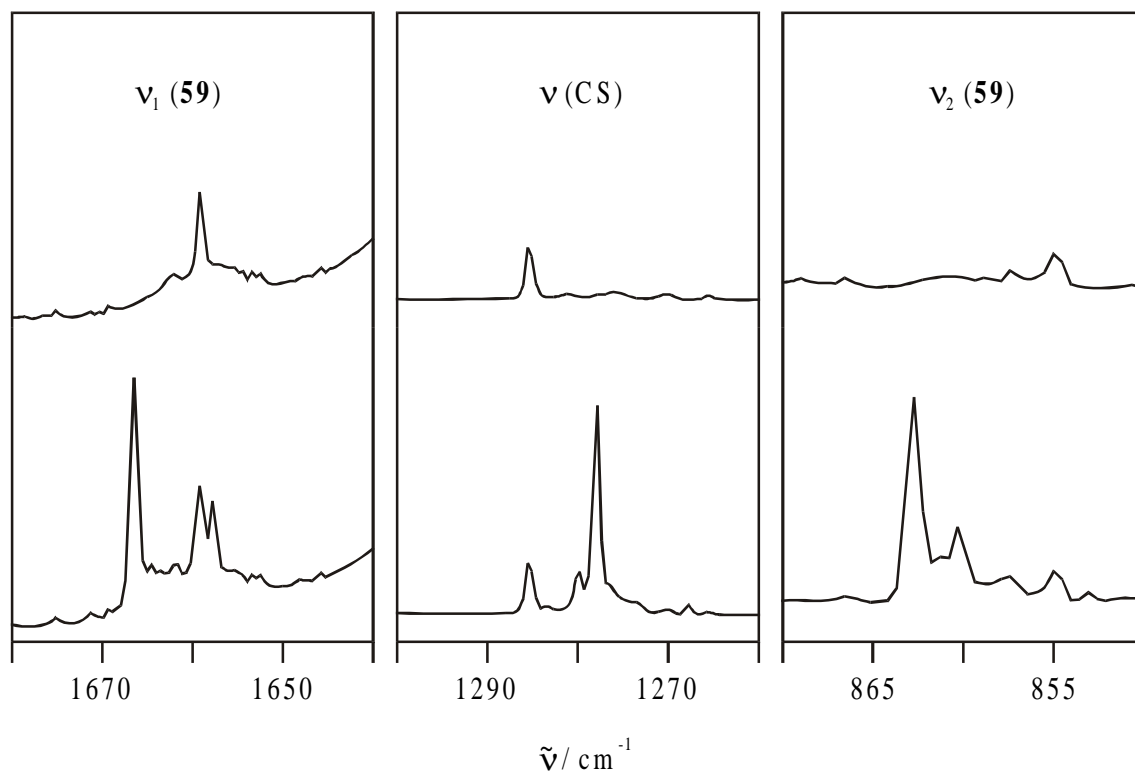


Abb. 9. Ausschnitte aus dem Matrix-IR-Spektrum von Thioxoethenyliden (**59**) und CS. Unten: Unmittelbar nach Erzeugung durch Laser-Photolyse von C_3S_2 mit $\lambda = 248\text{ nm}$. Oben: Nach anschließender Bestrahlung mit $\lambda > 660\text{ nm}$.

Alle diese Befunde sprechen für das Vorliegen verschiedener Verbunde aus Thioxoethenyliden und Kohlenstoffmonosulfid, die sich als Fragmente der C_3S_2 -Photolyse bei den gewählten Bedingungen naturgemäß im gleichen Matrixkäfig befinden. Unter diesen komplexartigen Gebilden müssen sich solche befinden, die durch verhältnismäßig geringe Energiezufuhr (langwelliges Licht) rekombinieren können, und solche, für deren Rückreaktion zu C_3S_2 die höhere Energie der kürzerwelligen Strahlung erforderlich ist.

Um genaueren Aufschluß über die vorliegenden Verhältnisse zu erhalten, wurde versucht, das Phänomen rechnerisch zu erfassen. Verschiedene Berechnungen zu Addukten aus C_2S und CS, ausgehend von einer linearen Anordnung aller fünf Atome, ergaben die zwei van-der-Waals-Komplexe (**59/43**)**a** und (**59/43**)**b**, die im Triplett- und im Singulett-Zustand sehr ähnliche Stabilisierungsenergien gegenüber den freien Molekülen aufweisen (s. Abb. 10). Andere Atomanordnungen führten bei allen drei verwendeten Methoden entweder

zu einer starken Repulsion der beiden komplexbildenden Einheiten oder zu isomeren Verbindungen der Zusammensetzung C_3S_2 .

	-1,27		-1,37
S-(59/43)a	-2,10	S-(59/43)b	-2,31
	-0,95		-1,11
3,5836		3,4666	
3,5397		3,4192	
3,7447		3,5826	
S=C=C:-----S≡C		:C=C=S-----C≡S	
3,5857		3,4678	
3,5391		3,4209	
3,7442		3,5821	
	-1,28		-1,36
T-(59/43)a	-2,15	T-(59/43)b	-2,32
	-0,98		-1,14

Abb. 10. Wechselwirkungsabstände und Stabilisierungsenergien bei Bildung der Komplexe **T-** und **S-**(**59/43**)**a** und **b** (Werte von oben nach unten: BLYP/6-31G*, MP2/6-31G* und B3LYP/6-311+G*). Abstände in Å, Energien (kursiv) in kcal/mol relativ zu getrennten Molekülen **59** und **43**.

In den berechneten Schwingungsspektren der Addukte aus C₂S und CS sind die Frequenzen im Vergleich zu den getrennten Molekülen teilweise zu höheren, teilweise zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. In Tab. 10 sind alle theoretischen Bandenverschiebungen als Folge der Bildung der beiden Komplexe für die Valenzschwingungen von C₂S sowie CS zusammengestellt. Man erkennt, daß sich nach diesen Berechnungen die jeweils intensivsten Signalteile dem Komplex **(59/43)a** zuordnen lassen. Die nach Bestrahlung mit $\lambda > 660$ nm verbleibenden Banden können dagegen Komplex **(59/43)b** zugeschrieben werden. Die geometrische Anordnung in den Addukten läßt die Befunde hinsichtlich des Verhaltens bei der Rückreaktion plausibel erscheinen: In Komplex **a** muß sich die CS-Einheit um 180° drehen, um eine für die Rekombination günstige Position einzunehmen. Dagegen muß in Komplex **b** entweder die Thioxoethenylyden-Einheit gedreht oder aber das CS-Teilchen an das entgegengesetzte Ende des C₂S-Moleküls bewegt werden. Scheinbar ist die zugeführte Energie beim Einstrahlen von langwelligem Licht für den ersten Fall ausreichend, für den zweiten dagegen nicht.

Aus den Zuordnungen lassen sich die zu erwartenden Signalaufspaltungen in den Schwingungsspektren der Komplexe ableiten, die eine gute Übereinstimmung mit den im Matrixexperiment beobachteten zeigen. Tatsächlich scheinen jedoch mehrere Komplexe vorzuliegen, da die IR-Absorptionen komplizierter strukturiert sind.

Tab. 10. Berechnete IR-Bandenverschiebungen (BLYP und MP2/6-31G*, B3LYP/6-311+G*) bei Bildung der C₂S/CS-Komplexe **T-** und **S-(59/43)a** und **b** relativ zu den getrennten Molekülen und Vergleich der hieraus erwarteten Signalaufspaltungen mit in einer Ar-Matrix bei 10 K beobachteten (alle Angaben in cm⁻¹).

		Triplett			Singulett			Experiment ^[a]
		BLYP	MP2	B3LYP	BLYP	MP2	B3LYP	
(59/43)a	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CCS},1}$	+5,8	+0,1	+1,9	+6,6	-1,0	+1,6	
	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CCS},2}$	+5,4	+4,9	+2,3	+4,9	+4,0	+2,9	
	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CS}}$	+6,1	+2,2	+4,5	+4,7	+2,4	+4,3	
(59/43)b	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CCS},1}$	-2,9	-7,2	-4,3	-2,4	-7,6	-4,0	
	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CCS},2}$	-3,6	-4,3	-3,8	-4,1	-5,1	-2,8	
	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CS}}$	+15,5	+8,4	+10,3	+14,1	+9,0	+10,1	
Erwartete Aufspaltung	$\tilde{\nu}_{\text{CCS},1}$	8,7	7,3	6,2	9,0	6,6	5,6	7,5
	$\tilde{\nu}_{\text{CCS},2}$	9,0	9,2	6,1	9,0	9,1	5,7	7,8
	$\tilde{\nu}_{\text{CS}}$	9,4	6,2	5,8	9,4	6,6	5,8	7,6

^[a] Abstand zwischen den jeweils intensivsten Anteilen der durch Bestrahlung mit $\lambda > 660$ nm differenzierbaren Signalgruppen.

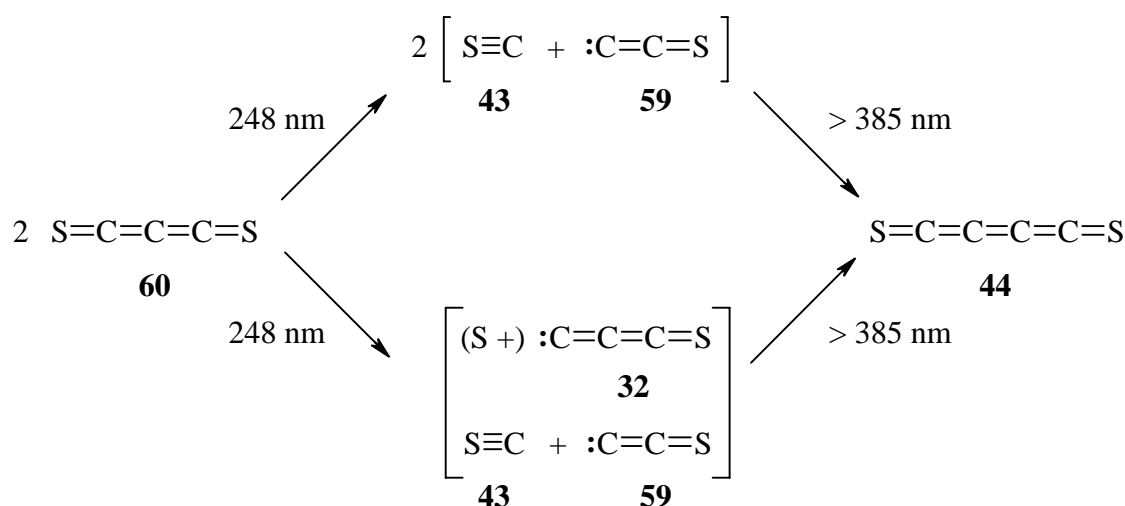
Die Aufspaltungen der beobachteten IR-Banden rühren also von C₂S-Molekülen her, die mit CS in unterschiedlichen Anordnungen komplexiert sind, die wiederum verschieden günstig für die Rekombinationsreaktion sind. Die Lage der Absorptionsbanden von C₂S (**59**) ohne Einfluß eines CS-Teilchens läßt sich ungefähr abschätzen, indem man die berechneten Signalverschiebungen mit den beobachteten Hauptbandenlagen verrechnet.* Man erhält so Werte von ca. 1661 und 858 cm⁻¹ für die Valenzschwingungen von Thioxoethenyliden (BLYP/6-31G*) (vgl. hierzu auch Kap. 2.4.4).

2.3.2.3 Photolyseprodukte aus zwei Molekülen C₃S₂

Im IR-Spektrum einer Matrix, die ohne Gegenheizen des Matrixträgers mit einer hohen Abscheidungsrate erzeugt wurde, erschienen nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ oder 248 nm zusätzlich zu den oben beschriebenen Absorptionen die bekannten IR-Banden von C₅S₂ (**46**) und das Signal von CS₂ gewann an Intensität. Außerdem entstand eine

* Für das IR-Signal von CS ohne komplexierende Einflüsse ergibt sich nach diesem Verfahren eine Lage von ca. 1275 cm⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 1275,3 cm⁻¹ (Ar-Matrix, 10 K), der nicht im Spektrum vorkommt.

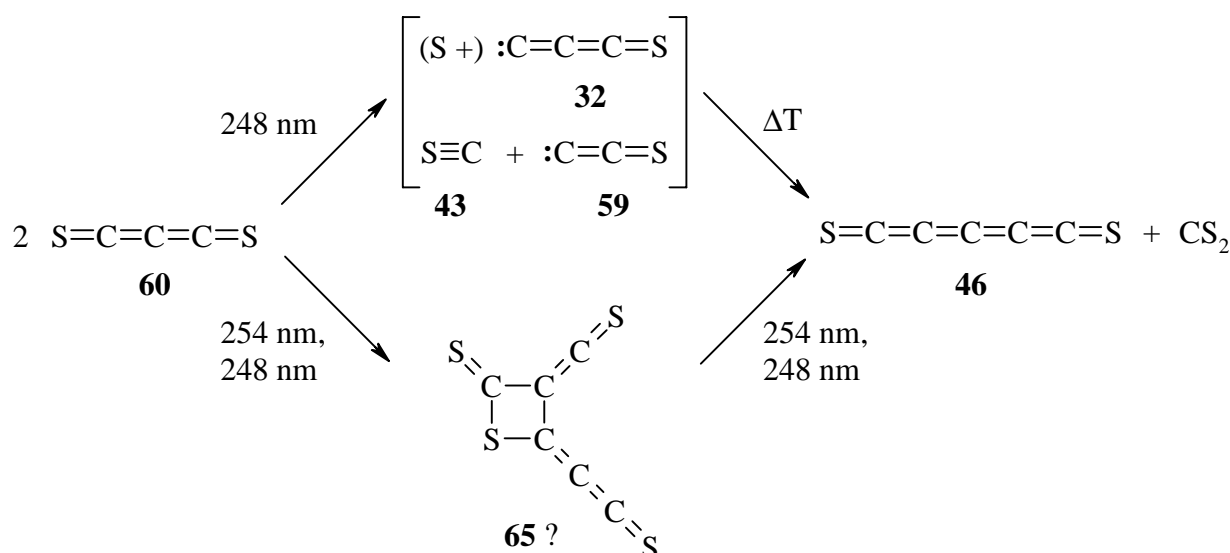
breite Bande bei 1937 cm^{-1} , die bereits Schrot bei verschiedenen Versuchen zur C_4S_2 - und C_5S_2 -Darstellung beobachtet, aber nicht zugeordnet hatte.^[69] Es ist offensichtlich, daß diese Produkte aus mindestens zwei Molekülen C_3S_2 (**60**) hervorgegangen sein müssen. War in der Matrix durch Laser-Photolyse C_2S und C_3S vorhanden, ließ sich zu einem geringen Ausmaß durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 385\text{ nm}$ zudem C_4S_2 (**44**) erzeugen, das anhand seiner charakteristischen IR-Bande bei 1872 cm^{-1} identifiziert wurde. Die Entstehung von Disulfid **44** ist auf mehreren Wegen möglich: durch Dimerisierung von C_2S (**59**), durch Rekombination von C_3S (**32**) mit CS oder über andere Rekombinations- und anschließende Spaltungsreaktionen vorhandener Bruchstücke, auf die hier im einzelnen nicht näher eingegangen wird. Die Bildung von **44** aus **59** bzw. **32** bringt einen deutlichen Energiegewinn von 142,6 bzw. 76,9 kcal/mol (BLYP/6-31G*).



Die Bildung der homologen Verbindung C_5S_2 (**46**) bot die Möglichkeit, durch Laser-Bestrahlung des Disulfids neben der Photolyse von C_5OS einen weiteren Zugang zum IR-spektroskopisch nur unvollständig charakterisierten C_4S zu erhalten. Gegenüber Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ und Laserbelichtung mit 222 nm hatte sich **46** als photostabil erwiesen.^[69] Die gewünschte Reaktion weist mit $\Delta E = +117,3\text{ kcal/mol}$ (BLYP/6-31G*) eine ähnliche Thermodynamik auf wie die Fragmentierung von C_3S_2 . Es zeigte sich jedoch, daß auch mit Laserlicht der Wellenlängen 193 und 248 nm keine CS -Abspaltung aus C_5S_2 zu bewirken war. Bei den nachfolgenden längerwelligen Bestrahlungen ergab sich ebenfalls keine Veränderung der Signale von **46**.

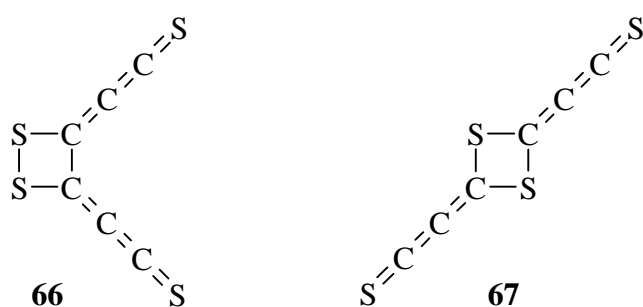
Für die Entstehung von C_5S_2 (**46**) aus zwei Molekülen C_3S_2 sind mehrere unterschiedliche Wege denkbar. Eine einfache Möglichkeit besteht in der Rekombination von einer C_2S - mit einer im gleichen Matrixkäfig befindlichen C_3S -Einheit. Dieser Weg wird offenbar beim

Tempern der Matrix auf 25 bis 30 K beschriften, da neben der in Kap. 2.3.2.2 beschriebenen Rückreaktion des C_2S mit CS auch eine Intensitätserhöhung der C_5S_2 -Signale registrierbar war. Thermodynamisch ist das Reaktionsprodukt **46** mit $\Delta E = -133,8$ kcal/mol (BLYP/6-31G*) sehr stark gegenüber den getrennten Teilchen **32** und **59** begünstigt. Auch die zweite, zu CS_2 führende Teilreaktion ist mit $\Delta E = -110,4$ kcal/mol (BLYP/6-31G*) deutlich exergonisch. Mehrere andere denkbare (hier nicht gezeigte) Reaktionspfade führen durch Carben-Addition von C_2S oder C_3S an ein jeweils noch in der Nähe befindliches zweites Eduktmolekül oder Spaltprodukt direkt oder nach Extrusion eines S-Atoms oder CS-Moleküls auf die C_5S_2 -Hyperfläche. Eine Entscheidung, welchem Pfad zum C_5S_2 das Experiment bei der Photolyse mit 248 nm tatsächlich folgte, ist nicht möglich, da keines der dabei auftretenden Zwischenprodukte nachweisbar war.



Die Bildung von C_5S_2 (**46**) bei der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm muß ohne vorherige Spaltung der C_3S_2 -Moleküle vonstatten gehen. Hier ist eine photochemisch erlaubte [2+2]-Cycloaddition mit anschließender Reversion über das Dimer **65** vorstellbar, wobei als zweites Produkt das beobachtete CS_2 entsteht. IR-Absorptionen, die sich der 18,7 kcal/mol (BLYP/6-31G*) über den getrennten Eduktmolekülen liegenden Ringverbindung **65** zuordnen ließen, waren jedoch in keinem Experiment zu finden. Sofern die untere Reaktion in obigem Schema abläuft, dürfte sie somit eine sehr hohe Geschwindigkeit besitzen. Die Übergangszustände, die auf der Reaktionskoordinate vor bzw. hinter Verbindung **65** liegen, weisen relative Energien von +37,1 bzw. +36,2 kcal/mol auf. Mit den eingestrahnten Lichtenergien sind die Barrieren demnach leicht zu überwinden. Thermodynamisch sind die Produkte C_5S_2 und CS_2 mit $\Delta E = -2,7$ kcal/mol (BLYP/6-31G*) nahezu energiegleich mit zwei Molekülen C_3S_2 .

Die Zuordnung der Absorption bei 1937 cm^{-1} ist nicht ohne weiteres möglich. Das Signal zeigte bei allen nachfolgenden Belichtungen keine Veränderung, was die Vermutung untermauert, daß es sich bei der betreffenden Spezies nicht um das direkte Dimerisierungsprodukt von C_3S handelt: Lineares Triplett- C_6S_2 soll nach Berechnungen von Kim *et al.* bei 2066 cm^{-1} absorbieren (BLYP/6-311G*),^[97] was eine zu hohe Abweichung vom Experiment bei der sonst mit dieser Methode erreichten Genauigkeit darstellen würde. Außerdem sollte es in Analogie zu jedem bekannten Triplett-Kumulen photochemisch in C_5S und CS spaltbar sein. Die intensivste Bande von C_5S liegt nach der gleichen Methode von Lee berechnet bei 2178 cm^{-1} .^[86] Auch das theoretisch aus zwei C_3S -Einheiten oder einem C_6S_2 -Molekül unter S-Abspaltung zu bildende C_6S (lineares Triplett) kommt mit einer erwarteten Absorption von 2025 cm^{-1} nur schwerlich als Urheber des beobachteten Signals in Frage.^[86] Nachdem die Möglichkeiten der Zuordnung zu einem linearen, schwefelhaltigen Heterokumulen erschöpft schienen,* waren weitere Dimerisierungsprodukte von C_3S_2 zu erwägen. Neben der oben schon genannten Verbindung **65** ist die Bildung von mehreren C_6S_4 -Spezies über photochemisch erlaubte [2+2]- oder [4+4]-Cycloadditionen zweier C_3S_2 -Einheiten denkbar, die energetisch im Bereich bis ca. 82 kcal/mol oberhalb der Eduktmoleküle liegen (s. a. Kap. E 2). Die isomeren Verbindungen **66** und **67** ($E_{\text{rel}} = +72,3$ bzw. $+26,8\text{ kcal/mol}$) weisen dabei eine als am intensivsten berechnete IR-Bande auf (2071 bzw. 2036 cm^{-1} , weitere Absorptionen bedeutend schwächer, BLYP/6-31G*), die mit dem beobachteten Signal bei 1937 cm^{-1} korrelieren könnte.



Eine Zuordnung aufgrund nur einer experimentellen Absorption ist jedoch sehr unsicher. Der Vermutung, daß es sich bei der verantwortlichen Spezies um ein Isomeres der Zusammensetzung C_5S_2 handeln könnte, steht die Tatsache entgegen, daß Schrot die gleiche

* Unter der Annahme, daß nicht mehr als zwei Moleküle C_3S_2 in einem Matrixkäfig isoliert vorlagen. Daten zu einem exergonischen Trimerisierungsprodukt von C_3S_2 und hieraus erzeugbarem C_7S_2 finden sich in Kap. E 2.

Absorption auch in Versuchen beobachtet hatte, in denen kein lineares, stabileres C_5S_2 (**46**) in der Matrix vorlag.

2.3.3 Photolyse einer C_3S_2 /Xe-Matrix

Das Übertragen eines Systems von einer Argon- in eine Xenon-Matrix hält mitunter einige Überraschungen bereit, was mit der unterschiedlichen Energieübertragung in beiden Materialien insbesondere bei Einstrahlen von Laserlicht der Wellenlängen 193 oder 248 nm zusammenhängt. So beobachtet man in Xenon, das diese Strahlungsarten über einen Zwei-Photonenprozeß direkt absorbieren kann, oftmals andere Photoprodukte als in Argon, oder sonst photostabile Substanzen können auf diesem Wege doch zu einer Reaktion gebracht werden.^[125] Im vorliegenden Fall bestand zudem die Hoffnung, daß durch den Schweratomeffekt des Xenons (Spin-Bahn-Kopplung) eine erhöhte Ausbeute an Triplett- C_2S oder anderen Spezies möglich wäre, da dieser Effekt einen ISC erleichtern kann.

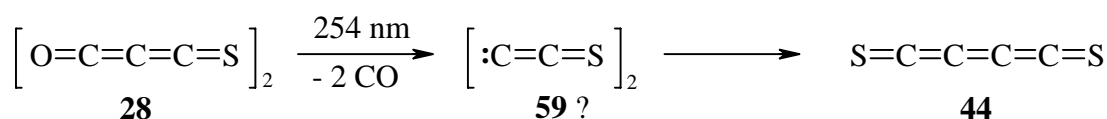
Bei Bestrahlung von in Xenon isoliertem C_3S_2 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm zeigte sich jedoch, daß nur ein sehr geringer Umsatz zu erzielen war. Nachweisbare Produkte waren C_3S , das in bekannter Weise durch Belichtung mit 366 nm zur Rückreaktion gebracht werden konnte, und eine geringe Menge an CS (**43**), das mit keiner der zur Verfügung stehenden Wellenlängen wieder verschwand. Ob CS aus dem eingesetzten Edukt oder durch S-Abspaltung aus dem als Verunreinigung in der Matrix enthaltenen CS_2 entstand, ist unklar. In der Gasphase ist die letztgenannte Photospaltung über einen Zwei-Photonen-Prozeß möglich.^[126] Möglicherweise wurde intermediär gebildetes C_2S mit dem eingestrahnten Laserlicht rasch weiter gespalten (vgl. Photolyse in Ar mit 193 nm). Außerdem erschien bei der Photolyse ein schwaches Signal bei $1960,2\text{ cm}^{-1}$, die zugehörige Spezies erwies sich gegenüber Belichtung mit $\lambda = 366$ oder 313 nm als photolabil. Eine Zuordnung dieser Absorption zu einem der in Kap. 2.3.2.3 genannten Moleküle ist nur schwer möglich.

Laserphotolyse mit $\lambda = 193$ nm ergab keine Reaktion des C_3S_2 , ebenso wie Belichtungen mit anderen Wellenlängen. Insgesamt wurden die Erwartungen an die Übertragung des Systems von Ar nach Xe somit enttäuscht. Möglicherweise wirkte sich der Schweratomeffekt des Xenons hier dadurch negativ auf die Fragmentierungsreaktionen aus, daß zwischenzeitlich auftretende Triplett-Zustände des C_3S_2 aufgrund des erleichterten ISC vor einem Bindungsbruch wieder in den Singulett-Grundzustand relaxieren konnten.

2.4 Photochemie von C₃OS

2.4.1 Vorbemerkungen

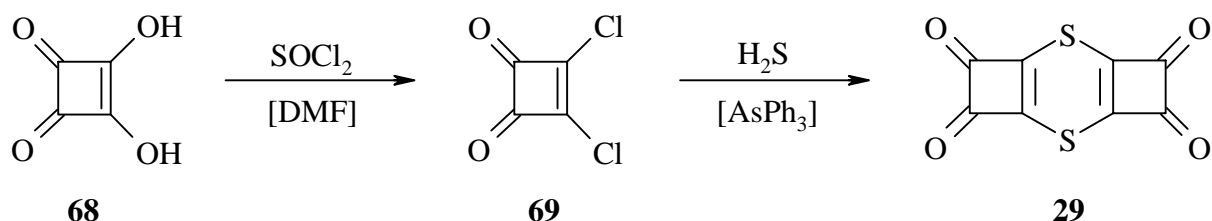
Wie schon in Kap. 1.1 angedeutet, entsteht bei der Bestrahlung des Quadratsäurederivats **29** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm als primäres Produkt C₃OS (**28**).^[69] Die matrix-isolierte Verbindung **29** liefert zwangsläufig zwei im gleichen Käfig befindliche Moleküle **28**. Aus diesen ist durch fortgesetzte Bestrahlung mit 254 nm das formale Dimerisierungsprodukt von C₂S, Butatriendithion, C₄S₂ (**44**), zugänglich. Das durch CO-Abspaltung aus **28** entstehende vermeintliche Zwischenprodukt C₂S (**59**) ließ sich bei diesen Versuchen jedoch nicht nachweisen, da es vermutlich direkt zu C₄S₂ (**44**) weiterreagierte.^[70] Auch bei der Photolyse von pyrolytisch erzeugtem C₃OS, das nach der Matrixisolierung monomer vorlag, fanden sich keine IR-Signale, die man dem Intermediat **59** hätte zuschreiben können.^[69]



Da in den damaligen Experimenten durch die pyrolytische Erzeugung stets erhebliche Mengen an Nebenprodukten und unzersetztem Edukt mit in der Matrix isoliert wurden und bei der Photolyse nicht alle zur Verfügung stehenden Lichtwellenlängen – insbesondere Laserlicht – zum Einsatz kamen, sollte untersucht werden, ob C₃OS (**28**) nach einer präparativ-pyrolytischen Erzeugung und weitgehender Reinigung in Analogie zu den anderen bekannten Sulfidoxiden des Kohlenstoffs nicht doch einer photochemischen Spaltung in CO und C₂S zu unterwerfen ist.

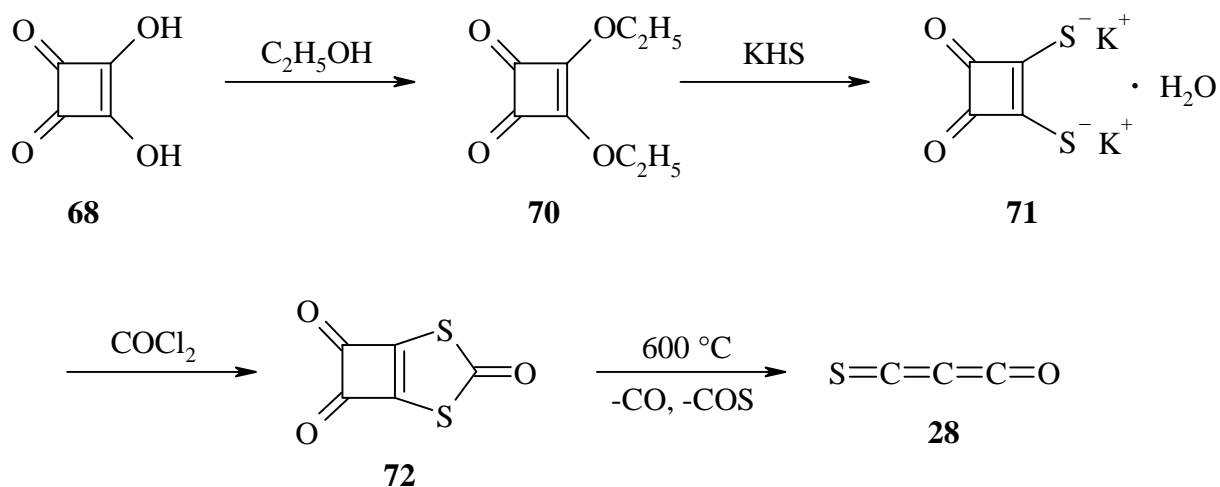
2.4.2 Darstellung von C₃OS

Das Quadratsäurederivat **29** wurde bereits von Bock *et al.*^[68] erfolgreich zur pyrolytischen Darstellung von C₃OS eingesetzt. Zur Synthese von **29** erfolgte zunächst in Anlehnung an eine Vorschrift von De Selms *et al.*^[127] die Umsetzung von Quadratsäure (**68**) mit Thionylchlorid zum Dichlorid **69**. Die anschließende Reaktion mit Schwefelwasserstoff lieferte nach einer Anleitung von Schmidt^[128] das gewünschte Dithiin **29**.



Bei dem folgenden Versuch der präparativen Pyrolyse zeigte sich jedoch, daß mit der zur Verfügung stehenden Apparatur keine ausreichende Verdampfungsgeschwindigkeit von **29** zu erzielen war. Eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur führte lediglich zur undefinierten Zersetzung der Substanz und einem Niederschlagen von dunkel gefärbten Reaktionsprodukten auf dem Kühlfinger.

Bei seinen Versuchen zur Synthese von C_2S_2 berichtete Schrot über die Pyrolyse und Matrix-Photolyse von Verbindung **72**, die ebenfalls ein Quadratsäurederivat darstellt. Dabei zeigte sich, daß als Produkt der thermischen Zersetzung von **72** neben CO und COS nahezu ausschließlich C_3OS (**28**) entstand.^[69] Der niedrigere Schmelzpunkt der Substanz (124 °C im Vergleich zu 174 bis 176 °C bei Dithiin **29**) und das geringere Molekulargewicht ließen darauf hoffen, daß auch unter den Bedingungen der präparativen Pyrolyse eine Verdampfung und Zersetzung möglich war. Die Darstellung von **72** ging wiederum von Quadratsäure (**68**) aus, die sich in Anlehnung an Literaturangaben durch azeotrope Veresterung in den Diethylester **70** überführen ließ.^[69] Ester **70** konnte durch Reaktion mit Kaliumhydrogensulfid nach einer Vorschrift von Eggerding und West in Dikalium-1,2-dithioquadrat-monohydrat (**71**) umgewandelt werden.^[129] Im letzten Schritt entstand Verbindung **72** durch Umsetzung von **71** mit Phosgen, wobei die von Schrot ausgearbeitete Synthese als Vorbild diente.^[69]

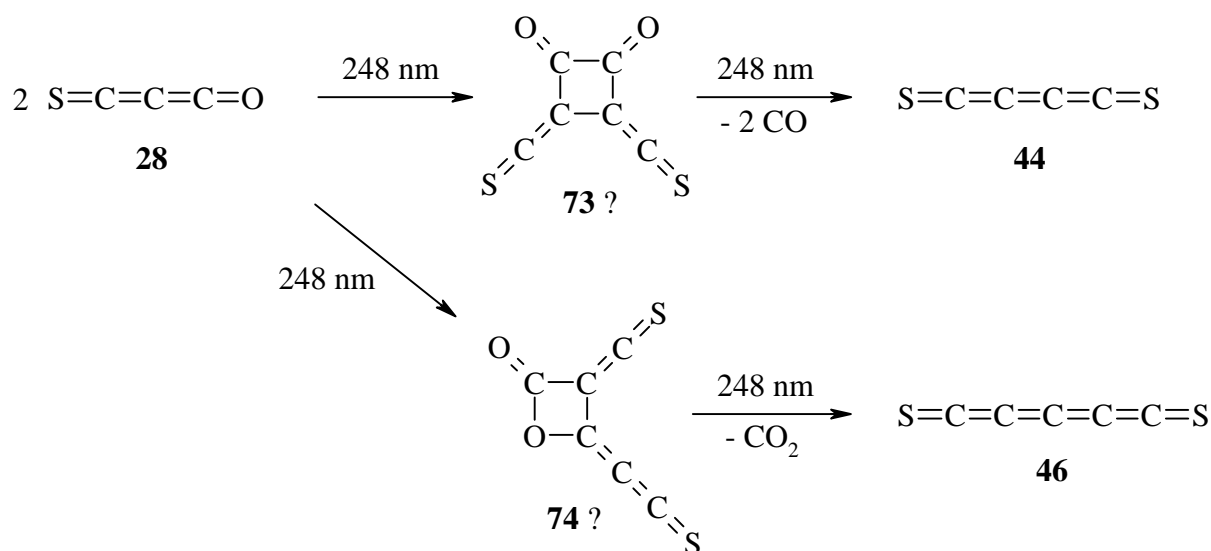


Die nachfolgende präparative Pyrolyse von **72** bei ca. 600 °C lieferte schließlich C₃OS (**28**), das mit Kohlenmonoxid, COS und CS₂ verunreinigt war. Diese Beimengungen ließen sich im Vakuum bei tiefen Temperaturen weitgehend entfernen, so daß hinreichend sauberes C₃OS zur Verfügung stand. In Form von Gasmischungen mit verschiedenen Edelgasen (Mischungsverhältnis meist ca. 1:1500) war C₃OS im Gegensatz zu C₃S₂ ohne merkliche Zersetzung haltbar.

2.4.3 Photolyse einer C₃OS/Ar-Matrix

Nach der Deponierung der Mischung aus C₃OS und Ar auf dem gekühlten Matrixfenster wurde der resultierende Festkörper zunächst mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm bestrahlt. Hierbei zeigte sich, daß nur ein geringer Umsatz möglich war, als Hauptprodukte entstanden CO und C₃S (**32**). Bei Bestrahlung von zwei in einem Matrixkäfig befindlichen C₃OS-Molekülen mit 254 nm-Licht steht **32** bekanntermaßen im Photogleichgewicht mit dem primär gebildeten C₄S₂ (**44**) (s. Kap. A 3.6), dessen IR-Absorptionen hier schwach nachweisbar waren. Die Intensität dieser Banden ließ sich durch Wechsel der Anregungswellenlänge auf 313 nm erhöhen, wobei die Signale des C₃S vollständig verschwanden. Diese Tatsache ist ein Indiz dafür, daß das beobachtete Monosulfid **32** bei der Belichtung mit $\lambda = 248$ nm nicht durch O-Abspaltung aus dem eingesetzten Edukt C₃OS entstand, was nach der *ab initio*-Vorhersage der energetisch ungünstigste Prozeß wäre (s. Kap. 2.2). Alle genannten Verbindungen stammten von Paaren aus C₃OS-Molekülen, die im gleichen Matrixkäfig eingeschlossen waren. Die beschriebenen Reaktionen entsprechen demnach den schon von Schrot bei der Belichtung von Dithiin **29** mit $\lambda = 254$ nm gemachten Beobachtungen.^[69] Wiederum ließen sich keine Banden registrieren, die dem möglichen Zwischenprodukt C₂S (**59**) zuzuschreiben wären, obwohl die Spaltung der entsprechenden CC-Bindung im Eduktmolekül 38 kcal/mol weniger Energie erfordert als bei C₃S₂. Nach einem Vorschlag von Schrot soll das Photogleichgewicht zwischen C₃OS und C₂S + CO bei 254 nm ganz auf der Seite des Sulfidoxids liegen. Da jedoch im gleichen Matrixkäfig mit CO eingeschlossenes C₂S gegenüber Bestrahlung mit 254 nm-Licht stabil ist (s. u.), ist anzunehmen, daß die Bildung von Disulfid **44** aus dimerem C₃OS ohne dessen vorherige Spaltung verläuft. Vorstellbar wäre eine photochemische Cycloaddition von C₃OS (**28**) zu Verbindung

73, die weiter in zwei Moleküle CO und C₄S₂ (**44**) fragmentieren könnte.* Diketon **73** ist nur 14,8 kcal/mol energiereicher als zwei Moleküle **28**, die Endprodukte liegen bei E_{rel} = +31,9 kcal/mol (BLYP/6-31G*). In Analogie zu der in Kap. 2.3.2.3 beschriebenen Cycloaddition sollten die Barrieren der nachstehenden oberen Reaktion derart niedrig liegen, daß deren Überwindung mit Licht der Wellenlängen 254 oder 248 nm ohne weiteres möglich ist.



Ein weiteres Produkt der Belichtung mit 248 nm, das aus C₃OS-Dimeren entstanden sein mußte, war C₅S₂ (**46**). Die zwei intensivsten Banden dieses Moleküls traten sehr schwach in Erscheinung. Der Bildungsmechanismus von **46** verläuft vermutlich ähnlich dem bei den Bestrahlungsexperimenten mit C₃S₂ beschriebenen über das analoge Dimer **74**, wobei CO₂ als zweites Reaktionsprodukt entsteht (s. Kap. 2.3.2.3). Thermodynamisch ist auch dieser Verlauf mit der eingestrahlten Energie möglich, da Verbindung **74** nur 23,7 kcal/mol über den Eduktmolekülen liegt und die Produkte C₅S₂ + CO₂ sogar einen Gewinn von 11,2 kcal/mol erbringen (BLYP/6-31G*). Bei beiden oben beschriebenen Reaktionen sind analoge Ringverbindungen vorstellbar, die zu den Sulfidoxiden bzw. Dioxiden mit vier oder fünf C-Atomen führen könnten. Diese Heterokumulene waren jedoch nicht zu beobachten.

Als Ergebnis dieser Beobachtungen bleibt festzuhalten, daß monomeres C₃OS in Argon auch durch Laser-Photolyse mit λ = 248 nm nicht zu fragmentieren ist.

Bestrahlte man eine C₃OS/Ar-Matrix mit Licht der Wellenlänge λ = 185 nm, ließ sich dagegen die gewünschte Spaltung in CO und C₂S auslösen. Die Grundschwingungen des

* Zwei entsprechende Ringverbindungen sind auch als Intermediate der Bildung von C₄S₂ aus zwei Molekülen C₃S₂ vorstellbar (E_{rel} = +27,3 bzw. +22,9 kcal/mol, s. Kap. E 2). In diesem Fall war jedoch vor dem Nachweis von C₄S₂ die Spaltung von C₃S₂ durch Laser-Photolyse nötig (s. Kap. 2.3.2.3).

Thioxoethenylidens (**59**) bei diesen Experimenten lagen bei $1662,4$ und $857,3\text{ cm}^{-1}$, der Oberton erschien bei 3302 cm^{-1} . Darüber hinaus entstanden bei der Photolyse zwei Signale bei $1972,5$ und $1070,0\text{ cm}^{-1}$, die sich durch Vergleich mit Literaturdaten^[21] dem Sauerstoffanalogon C_2O (**4**) zuordnen lassen. Monoxid **4** muß durch Abspaltung von CS (**43**) aus dem Eduktmolekül hervorgegangen sein. Das CS-Fragment war im IR-Spektrum bei diesen Versuchen jedoch nicht nachweisbar, da seine Bande eine nahezu identische Lage mit der tiefsten Valenzschwingung ν_3 des C_3OS aufweist. Im UV-Spektrum war dagegen sofort nach Beginn der Photolyse die Absorption des CS bei $\lambda = 260\text{ nm}$ zu beobachten. Somit ist es erstmalig gelungen, aus einem Sulfidoxid des Kohlenstoffs eine CS-Einheit photochemisch abzutrennen. Bei den homologen Verbindungen C_4OS und C_5OS konnte dieser Vorgang bislang nicht beobachtet werden. In untergeordnetem Maße entstand bei diesen Belichtungen auch C_4S_2 . Der weiter oben angesprochene Mechanismus scheint demnach auch mit Licht kürzerer Wellenlängen möglich zu sein. Hier kann das C_4S_2 jedoch auch durch Dimerisierung von C_2S gebildet worden sein. Das in diesen Experimenten beobachtete C_4S_2 stand wie im oben beschriebenen Fall im photochemischen Gleichgewicht mit C_3S . Hier reagierte das C_3S durch Belichtung mit $\lambda = 313\text{ nm}$ oder $\lambda > 385\text{ nm}$ jedoch nicht vollständig zu C_4S_2 .^{*} Daraus ist zu schließen, daß ein Teil des C_3S durch Abtrennung eines O-Atoms aus C_3OS entstanden war. Der analoge, energetisch deutlich günstigere Prozeß der S-Abspaltung aus dem Eduktmolekül unter Bildung von C_3O sollte demnach ebenfalls ablaufen. Die intensivste IR-Bande des Monoxids bei 2243 cm^{-1} weist jedoch eine nahezu identische Lage mit der sehr intensiven Valenzschwingung ν_1 des C_3OS auf, so daß keine Aussage möglich ist.

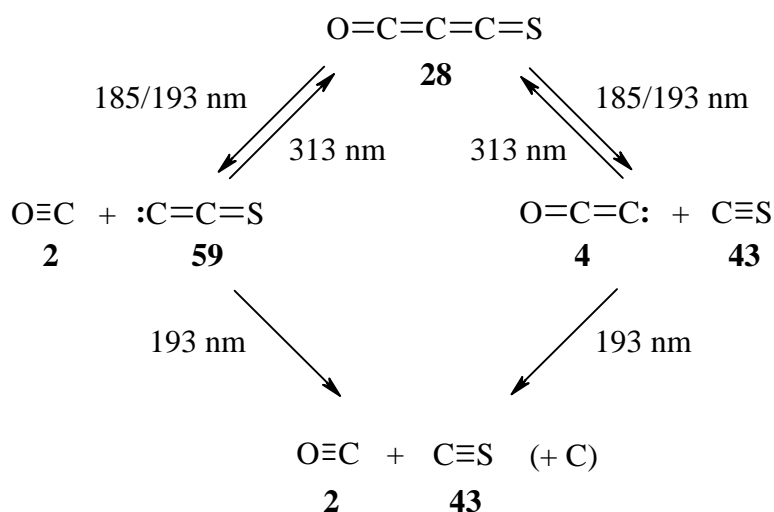
Die Signalintensitäten von C_2S und C_2O erreichten – insbesondere bei der erstgenannten Verbindung – mit fortschreitender Belichtungsdauer schnell ein Maximum, und es war kein weiterer Umsatz des Eduktes mehr festzustellen. Wie im Fall der Photolyse von C_3S_2 mit $\lambda = 248\text{ nm}$ stellte sich demnach auch hier rasch ein Photogleichgewicht ein. Die Menge an gebildetem C_2S war bei einer vergleichbaren deponierten Menge der verwendeten Gas Mischung gleichen Eduktgehalts deutlich geringer als bei den in Kap. 2.3.2 geschilderten Experimenten. Die mögliche Anregung des CO-Moleküls mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185\text{ nm}$ dürfte für die ungünstige Lage des Gleichgewichts zwischen C_3OS und $\text{C}_2\text{S} + \text{CO}$ verantwortlich sein. Dagegen ist die unvollständige Photolyse zu $\text{C}_2\text{O} + \text{CS}$ nicht ohne weiteres zu erklären. Möglicherweise besitzt das Monoxid neben dem bekannten langwelligen

^{*} Das beobachtete CS könnte demnach auch aus diesem Photogleichgewicht stammen. Es ließ sich jedoch auch in Versuchen nachweisen, in denen aufgrund hoher Verdünnung der Gasmischung kein C_4S_2 gebildet wurde.

Elektronenübergang eine ähnliche kurzwellige UV-Absorption wie das CO, die die Aufnahme der zur Rückreaktion erforderlichen Energie erlaubt.

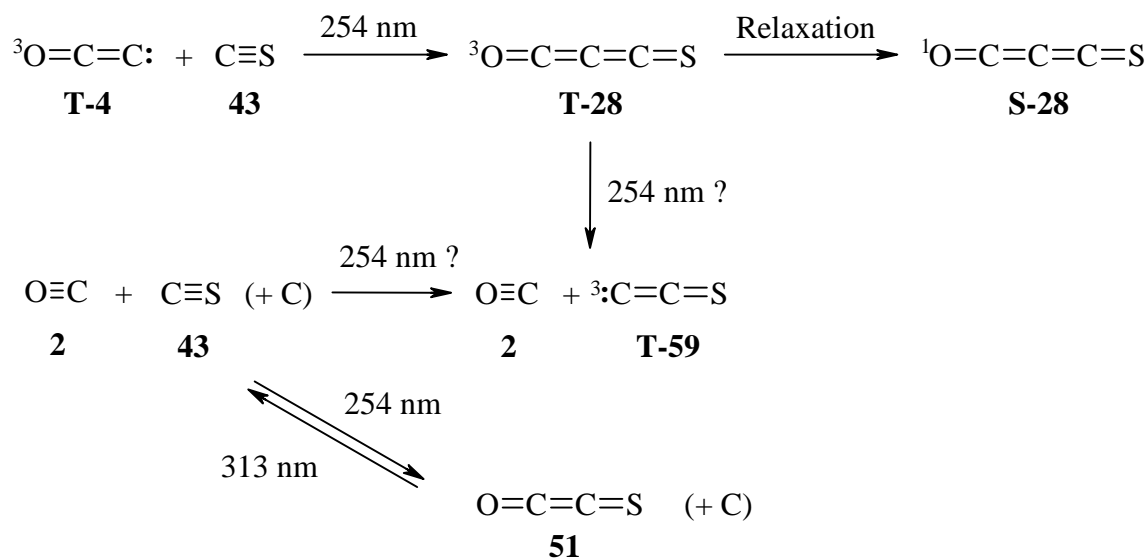
Die Strahlung eines ArF-Excimer-Lasers ($\lambda = 193$ nm) konnte mit zunehmender Reaktionsdauer einen stetigen Umsatz des C_3OS bewirken. Die Produkte waren die gleichen wie bei Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm, wobei C_2S allerdings nur in sehr geringem Maße gebildet wurde und im Laufe der Reaktion wieder verschwand. Ähnliches galt für die Absorptionen des C_2O . Offenbar trat mit der verwendeten Strahlung bei beiden Molekülen weitere Spaltung in ein C-Atom und CS bzw. CO ein (vgl. Kap. 2.3.2.1). Bei ausreichend hoher Belichtungszeit ließ sich schließlich auch im IR-Spektrum das ursprünglich verdeckte Signal von CS beobachten.

Wie bei der Fragmentierung von C_3S_2 entsteht auch bei der Photolyse von C_3OS offenbar jeweils ein Reaktionsprodukt mit Triplett-Multiplizität. An welcher Stelle im Reaktionspfad der ISC stattfindet, kann wiederum nicht näher festgestellt werden. Die zur Spaltung nötige Anregung des Edukt-Moleküls in einen dissoziativen Zustand ist scheinbar durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ oder 254 nm nicht zu erreichen. Von den thermodynamisch ähnlichen Prozessen, bei denen ein Chalkogenatom abgespalten wird, ließ sich bei der Photolyse mit 185 oder 193 nm nur der energetisch ungünstigere, zu C_3S führende beobachten. Die analoge Bildung von C_3O ist jedoch sehr wahrscheinlich (vgl. auch Kap. 2.4.5).



Die Rückreaktion der C_2 -Kumulene zu C_3OS konnte mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm ausgelöst werden, wobei zum vollständigen Umsatz der Produkte wesentlich längere Bestrahlungszeiten anzuwenden waren als bei den C_3S_2 -Photolysen. Bei dem Versuch, die Spaltprodukte mit $\lambda = 254$ nm wieder zu rekombinieren, war ein rasches Verschwinden der C_2O -Banden zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu stieg die Menge an C_2S in

vergleichbarem Maße an, um bei weiterer Belichtung mit dieser Wellenlänge konstant zu bleiben. Zwei Erkenntnisse lassen sich aus diesen Beobachtungen gewinnen: Zum einen re-kombiniert C_2O (**T-4**) unter Einwirkung von 254 nm-Licht rasch mit CS (**43**) zu C_3OS (**28**), was mit der durch diese Strahlung möglichen Anregung des CS-Moleküls befriedigend zu erklären ist. Die vermutlich unter Spinerhalt ablaufende Reaktion zu $^3\text{C}_3\text{OS}$ (**T-28**) ist mit einem Energiegewinn von 67,2 kcal/mol verbunden. Das nach dieser Berechnung stark an-geregte Molekül **T-28** kann entweder in den Grundzustand unter ISC relaxieren, oder aber sich spontan oder nach Absorption eines weiteren Photons in $^3\text{C}_2\text{S}$ (**T-59**) und CO (**2**) spalten, wofür 22,9 kcal/mol an Energie nötig sind (B3LYP/6-311+G*). Zum anderen ist mit der Photostabilität der Kombination $\text{C}_2\text{S} + \text{CO}$ gegenüber Licht der Wellenlänge 254 nm die Hy-pothese widerlegt, daß C_3OS mit dieser Strahlung zwar spaltbar ist, die Fragmente jedoch so rasch wieder rekombinieren, daß deren Nachweis nicht möglich ist (vgl. Kap. 2.4.3). Eine weitere Alternative, um den beobachteten Anstieg der C_2S -Signale zu erklären, wäre die Re-aktion von vorher gebildeten C-Atomen mit im gleichen Matrixkäfig eingeschlossenem CS. Welcher Weg tatsächlich beschritten wurde, ist nicht mit Sicherheit zu klären. Bei den analo-gen Photolysen von C_3S_2 , die zu zwei CS-Molekülen und einem C-Atom führten (s. Kap. 2.3.2.1), war eine Rückreaktion von CS mit C nach Bestrahlung mit 254 nm jedenfalls nicht zu beobachten.



Eine weitere Reaktion der Photolyseprodukte mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ war die Rekombination eines CS- mit einem CO-Teilchen unter Bildung von Thioxoethanon C_2OS (**51**), das sich anhand von drei seiner bekannten IR-Signale identifizieren ließ (vgl. Kap. 1.3.2). Nachfolgende Bestrahlung mit 313 nm-Licht führte wie erwartet zur Spaltung von **51**.

Zum zusätzlichen Beweis dafür, daß die für die Bildung von C₂OS (**51**) verantwortlichen Teilchen aus ein und demselben Edukt-Molekül hervorgingen, wurde die verwendete Gas-mischung auf einen Gehalt von ca. 1:6000 verdünnt und sehr langsam unter Gegenheizen des Matrixfensters auf 15 K deponiert. Photolyse mit 193 nm und anschließende Bestrahlung mit 254 nm lieferte ebenfalls die bekannten Banden von C₂OS in vergleichbarer Intensität. Überraschend ist hierbei die Tatsache, daß das im gleichen Matrixkäfig eingeschlossene C-Atom offenbar keine Folgereaktionen eingeht.

2.4.4 Aufspaltungen der IR-Signale von C₂S und CO – van-der-Waals-Komplexe II

Bei dem durch Fragmentierung von C₃OS erzeugten Thioxoethenyliden und CO waren die IR-Banden genauso wie im Fall der C₃S₂-Photolyse aufgespalten, wenn auch bei weitem weniger stark. Analog zur Reaktion des C₂S mit CS ließen sich durch Bestrahlung mit langwelligem Licht ($\lambda > 660$ nm) nahezu selektiv Signalteile zum Verschwinden bringen, wobei die Banden des Eduktes wieder zunahmen. Die verbleibenden Signalanteile konnten durch Anwendung sehr langer Belichtungszeiten wiederum nicht wesentlich verändert werden. Auch hier schienen Verbunde aus C₂S und CO vorzuliegen, die unterschiedlich günstige Anordnungen für die Rückreaktion aufwiesen. Quantenmechanische Berechnungen ergaben zwei Komplexe (**59/2**)**a** und **b**, deren Wechselwirkungsabstände und Stabilisierungsenergien im Vergleich zu den getrennten Molekülen sich im Triplett- und Singulett-Zustand kaum voneinander unterscheiden (s. Abb. 11).

	-0,65		-0,36
S-(59/2)a	-1,04	S-(59/2)b	-0,77
	-0,18		-0,10
3,5307		3,4249	
3,5277		3,3442	
3,8348		3,5893	
:C=C=S ----- C≡O		:C=C=S ----- O≡C	
3,5388		3,4290	
3,5275		3,3450	
3,8355		3,5896	
	-0,66		-0,38
T-(59/2)a	-1,07	T-(59/2)b	-0,70
	-0,18		-0,11

Abb. 11. Wechselwirkungsabstände und Stabilisierungsenergien bei Bildung der Komplexe **T-** und **S-(59/2)a** und **b** (Werte von oben nach unten: BLYP/6-31G*, MP2/6-31G* und B3LYP/6-311+G*). Abstände in Å, Energien (kursiv) in kcal/mol relativ zu den getrennten Molekülen **59** und **2**.

Die berechneten Wechselwirkungen zwischen beiden Teilchen sind deutlich schwächer als bei den C₂S/CS-Komplexen (**59/43**). Diese Tatsache spiegelt sich auch in den IR-Spektren

wider. Die vorhergesagten Änderungen der Bandenlagen sind zusammen mit den beobachteten Signalaufspaltungen in Tab. 11 zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist hier mehr qualitativer Natur, besonders was die Aufspaltung des CO-Signals angeht. Immerhin läßt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, daß die bei der Photolyse von C_3OS beobachteten Bandenlagen des Thioxoethenylidens dem unkomplexierten Molekül C_2S in einer Ar-Matrix eher entsprechen als bei der Spaltung von C_3S_2 . Tendenziell kann man nach diesen Vorhersagen die Signalanteile der C_2S -Absorptionen mit den höheren Wellenzahlen dem Komplex **(59/2)b** zuordnen, die anderen dagegen **(59/2)a**. Weshalb jedoch das Addukt **b** im Gegensatz zu **(59/2)a** schon bei Einstrahlen der geringen Energie des langwelligen Lichts schneller zu C_3OS zurückreagieren soll, ist aus den geometrischen Anordnungen wie auch aus den Stabilisierungsenergien nicht ersichtlich.

Tab. 11. Berechnete IR-Bandenverschiebungen (BLYP und MP2/6-31G*, B3LYP/6-311+G*) bei Bildung der C_2S/CO -Komplexe **T-** und **S-**(59/2)**a** und **b** relativ zu den getrennten Molekülen und Vergleich der hieraus erwarteten Signalaufspaltungen mit in einer Ar-Matrix bei 10 K beobachteten (alle Angaben in cm^{-1}).

		Triplett			Singulett			Experiment ^[a]
		BLYP	MP2	B3LYP	BLYP	MP2	B3LYP	
(59/2)a	$\Delta\tilde{\nu}_{CCS,1}$	-1,2	-2,6	-2,1	-1,0	-3,2	-1,5	
	$\Delta\tilde{\nu}_{CCS,2}$	-1,9	-2,5	-2,1	-2,4	-1,8	-1,3	
	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$	+9,2	+6,7	+6,3	+8,0	+6,3	+6,1	
(59/2)b	$\Delta\tilde{\nu}_{CCS,1}$	-0,2	+1,7	-1,9	-0,3	+0,2	-0,3	
	$\Delta\tilde{\nu}_{CCS,2}$	-0,6	-1,5	-1,4	-1,0	-1,7	+0,3	
	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$	-4,0	-2,1	-5,7	-5,0	-3,0	-4,9	
Erwartete Aufspaltung	$\tilde{\nu}_{CCS,1}$	1,0	4,3	0,2	0,7	3,4	1,2	1,0
	$\tilde{\nu}_{CCS,2}$	1,3	1,0	0,7	1,4	0,1	1,6	0,0
	$\tilde{\nu}_{CO}$	13,2	8,8	12,0	13,0	9,3	11,0	4,0

^[a] Abstand zwischen den beiden intensivsten Signalteilen.

Auch die Banden von C_2O waren bei diesen Experimenten aufgespalten. Auf eine genauere Untersuchung der offenbar vorliegenden C_2O/CS -Komplexe wurde hier jedoch verzichtet, zumal kein differenziertes Verhalten der verschiedenen Signalteile bei der Bestrahlung zur Rückreaktion feststellbar war. Die von Jacox *et al.* nach der Photolyse von C_3O_2 erhaltenen IR-Banden von C_2O und CO zeigten ebenfalls auffällige Signalaufspaltungen.^[21]

Ein unterschiedliches Verhalten der Signalteile bei der Einwirkung von Tageslicht auf die Matrix erwähnen auch diese Autoren nicht. Die Hauptbandenlagen des C_2O in diesen Experimenten unterscheiden sich von den hier beobachteten um ca. $1,5$ bzw. 4 cm^{-1} (ν_1 bzw. ν_2). Der Unterschied dürfte auf die unterschiedlichen im Matrixkäfig eingeschlossenen Fragmente CO bzw. CS zurückzuführen sein.

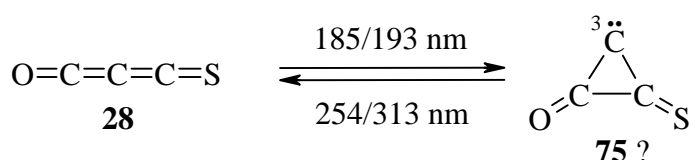
2.4.5 Photolyse einer C_3OS/Xe -Matrix

Trotz der enttäuschenden Ergebnisse bei der Photolyse von C_3S_2 in einer Xe -Matrix wurde auch das System C_3OS in diesem Matrixmaterial untersucht. Hierbei zeigte sich, daß bei Belichtung mit $\lambda = 185$ oder 193 nm ein guter Umsatz zu erzielen war. Als Produkte erhielt man CO , C_2S und CS , dessen Signal wiederum erst nach längerer Reaktionsdauer im IR-Spektrum sichtbar wurde. Dagegen ließ sich die Bildung von C_2O nicht beobachten, es fragmentierte unter diesen Bedingungen offenbar sehr rasch weiter (s. u.). Die IR-Banden von C_2S (**59**) in einer Xenon-Matrix sind in Tab. 12 aufgeführt. Die Menge an C_2S war wie bei allen anderen genannten Produkten sehr gering, auch dieses Molekül wurde mit der eingestrahlten Energie anscheinend weiter gespalten. Ein kleines Signal bei $1865,9\text{ cm}^{-1}$ stammte sehr wahrscheinlich von C_4S_2 (**44**), dessen Entstehungswege bereits weiter oben diskutiert wurden. Die Signale des ebenfalls zu beobachtenden Monosulfids C_3S (**32**) ließen sich wie bei der Photolyse in Argon mit 185 nm nicht vollständig zum Verschwinden bringen, so daß auch in Xenon in geringem Maße von einer Abspaltung eines O-Atoms aus C_3OS auszugehen ist. Zusätzlich war an der intensiven Bande des Eduktmoleküls bei 2228 cm^{-1} nach der Bestrahlung eine Schulter auszumachen, die vermutlich vom analogen Monoxid C_3O herrührte. Dies unterstützt die in Kap. 2.4.3 aufgestellte Hypothese einer C_3O -Bildung durch Abspaltung eines S-Atoms aus C_3OS .

Eine weitere schwache Absorption bei $1770,6\text{ cm}^{-1}$ zeigte die Bildung eines zusätzlichen Photolyse-Produkts an, das bei der Belichtung von C_3OS in Argon nicht vorkam. Lee *et al.* berechneten in ihrer DFT-Studie zu Sulfidoxiden auch die Struktur und Energie des cyclischen C_3OS -Isomers 2-Oxo-3-thioxocyclopropanyliden (**75**) im Triplett-Zustand* ($E_{\text{rel}} = +88\text{ kcal/mol}$), ohne jedoch IR-Bandenlagen anzugeben.^[73] Nach BLYP/6-311+G* liegt die intensivste IR-Absorption von **75** bei $1769,0\text{ cm}^{-1}$, die restlichen Banden sind ausnahmslos bedeutend schwächer. Eine Zuordnung des Signals bei $1770,6\text{ cm}^{-1}$ zu Verbindung

* Das entsprechende Singulett ist kein Minimum der Energie-Hyperfläche.

75 ist wie schon beim Dithioxoanalogon **62** möglich, aber unsicher (s. Kap. 2.3.2.1). Die betreffende IR-Bande verschwand bei Bestrahlung der Matrix mit $\lambda = 313$ oder 254 nm ohne erkennbares Reaktionsprodukt, was angesichts der geringen Intensität der Bande nicht verwundert. Die Bildung von **75** ist – analog zu der von **62** – entweder konzertiert oder über Spaltungs- und Rekombinationsreaktionen vorstellbar.



Möglicherweise könnte die Absorption bei $1770,6 \text{ cm}^{-1}$ auch auf die Verbindung XeC_2 zurückzuführen sein, die Maier und Lautz kürzlich erstmals beschrieben haben. Die IR-Absorption von XeC_2 befindet sich hiernach bei $1767,0 \text{ cm}^{-1}$,^[130] der Unterschied von $3,6 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich durch im gleichen Matrixkäfig befindliche Spezies erklären. Das beobachtete Verhalten des Signals bei Belichtung mit 254 oder 313 nm stimmt mit den Ergebnissen dieser Autoren überein. Für die Entstehung des nötigen C_2 -Fragments sind drei Reaktionswege denkbar, bei denen sehr hohe Energien beteiligt sind (alle Angaben nach B3LYP/6-311+G*):

- (1) Fragmentierung von C_3OS in $\text{C}_3\text{O} + \text{S}$ und anschließende Spaltung des Monoxids in $\text{C}_2 + \text{CO}$: Dieser Ablauf erfordert $109,4 \text{ kcal/mol}$ Energie für die erste Stufe und $121,8 \text{ kcal/mol}$ für die zweite. Der alternative Weg über C_3S verlangt noch höhere Energien ($162,7$ und $156,8 \text{ kcal/mol}$).
- (2) Abspaltung des Chalkogenatoms von C_2S oder C_2O : Hierzu sind zusätzlich zu der für die Bildung der beiden Moleküle aus C_3OS nötigen Energie ($81,2$ bzw. $125,5 \text{ kcal/mol}$) weitere $149,9$ bzw. $193,9 \text{ kcal/mol}$ nötig. Die Brutto-Energien von (1) und (2) sind identisch.
- (3) Zerlegung von zwei in einem Matrixkäfig eingeschlossenen C_3OS -Molekülen in je zwei Moleküle CO und CS , wobei zwei C-Atome verbleiben, die dimerisieren können: Pro Molekül C_3OS sind für diese Spaltung $185,1 \text{ kcal/mol}$ notwendig, die Dimerisierung ist mit $\Delta E = -196,7 \text{ kcal/mol}$ stark exergonisch. Eine thermodynamisch gleichwertige Variante ist die Reaktion eines C-Atoms mit C_2O oder C_2S unter Bildung von C_2 , wobei der erstgenannte Fall als Sekundärreaktion bei der Photolyse von C_3O_2 in der Gasphase gut untersucht ist.^[26,27] Unter Matrixbedingungen sind hierfür ebenfalls zwei Moleküle C_3OS im gleichen Käfig erforderlich.

Bei den Wegen (1) und (2) können die gebildeten Chalkogenatome O bzw. S zusätzlich mit einem im gleichen Käfig befindlichen CS- bzw. CO-Molekül zu COS reagieren ($\Delta E = -159,8$

bzw. -71,5 kcal/mol), dessen Absorption jedoch nicht sicher beobachtbar war (Überdeckung mit der C₃S-Bande). Ob das Signal bei 1770,6 cm⁻¹ tatsächlich auf XeC₂ zurückzuführen ist und auf welchem Weg seine Bildung zustande kam, ist mit den vorliegenden Fakten letztlich nicht zu beantworten.

Die vollständige Rückreaktion des C₂S ließ sich in diesen Versuchen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm sowie $\lambda > 660$ nm induzieren. In den Xe-Versuchen waren keine Bandenaufspaltungen der C₂S-Signale zu beobachten, möglicherweise lagen die Fragmente der Photolyse in ausreichend großem Abstand zueinander vor. Bei Bestrahlung mit 254 nm trat in untergeordnetem Maße die bekannte Addition von CS an CO ein. Die Bandenlagen des dabei entstandenen Thioxoethenons (**51**) sind in Tab. 12 aufgeführt, die alle bisher in Xenon beobachteten IR-Absorptionen von Heterokumulenen mit mehr als einem C-Atom zusammenfaßt. Insgesamt stellt sich die Photolyse einer C₃OS/Xe-Matrix mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 185$ oder 193 nm bis auf zwei Ausnahmen (zusätzliches Signal bei 1770,6 cm⁻¹ und kein Nachweis von C₂O) sehr ähnlich zu den in Ar ausgeführten Experimenten dar.

Tab. 12. IR-Absorptionen von verschiedenen Heterokumulenen in einer Xe-Matrix bei 10 K. Alle Angaben in cm⁻¹, Kombinations- und Obertöne kursiv.

C ₂ S (59)	C ₂ OS (51)	C ₃ OS (28)	C ₃ S (32)	C ₃ O (9)	C ₃ S ₂ (60)	C ₄ S ₂ (44)
3312,0	2192,2	2227,5	ca. 2039 ^[a]	ca. 2230 ^[b]	2694,3	1865,9
1667,0	2148,7	1954,5			2570,1	
860,7	1500,7	1272,6			2080,3	
		537,4			1024,5	

^[a] Breites Signal, teilweise überlappend mit COS-Bande. ^[b] Nur als Schulter der C₃OS-Bande.

Verwendete man zur Bestrahlung der Xe-Matrix Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm, war nur sehr wenig Umsatz festzustellen. Die einzigen nachgewiesenen Produkte waren CO und C₃S, eine Rückreaktion oder auch die Bildung von C₂OS war mit keiner der zur Verfügung stehenden Wellenlängen auslösbar.

2.5 UV-Spektrum von Thioxoethenyliden

Im UV-Spektrum ließ sich die Bildung von Thioxoethenyliden, C₂S (**59**), aus beiden untersuchten Vorläufern gut verfolgen. Nach der Photolyse von C₃S₂ mit Laserlicht der

Wellenlänge $\lambda = 248$ nm oder von C_3OS mit $\lambda = 185$ bzw. 193 nm war neben der Absorption von CS ein intensives UV-Signal mit $\lambda_{\max} = 319$ nm zu beobachten, das eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur aufwies (s. Abb. 12). Die Einzelpeaks bilden eine Progression und besitzen untereinander einen Abstand von ca. 600 bis 730 cm^{-1} , der sich mit der Valenzschwingung im angeregten Zustand ν_2^* korrelieren lässt. Die Lage des UV-Übergangs zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem für Triplett- und Singulett- C_2S berechneten Wert. Im langwelligen Bereich oberhalb von 700 nm waren nach der Photolyse mehrere flache, breite Banden zu registrieren, die je nach verwendetem Vorläufer-Molekül unterschiedliche Lagen aufwiesen. Die nach der Spaltung von C_3S_2 erschienenen Signale ($\lambda_{\max} = 842$ nm) sind in Abb. 12 rechts unten dargestellt. Hier lassen sich zwei Progressionen ermitteln (s. Tab. 13): Die Signalabstände betragen in der ersten Serie ca. 1750 bis 1825 cm^{-1} , was sich mit ν_1^* in Einklang bringen lässt. In der anderen Reihe betragen die Separationen ca. 480 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} und könnten somit auf $2\nu_3^*$ zurückzuführen sein. Die bei Verwendung von C_3OS als Vorläufer erhaltenen Absorptionen finden sich in der oberen Spur des rechten Teils der Abbildung ($\lambda_{\max} = 874$ nm). Eine Vibrationsprogression ist hier nicht zu erkennen, die Signale sind deutlich schwächer als bei der C_3S_2 -Photolyse.

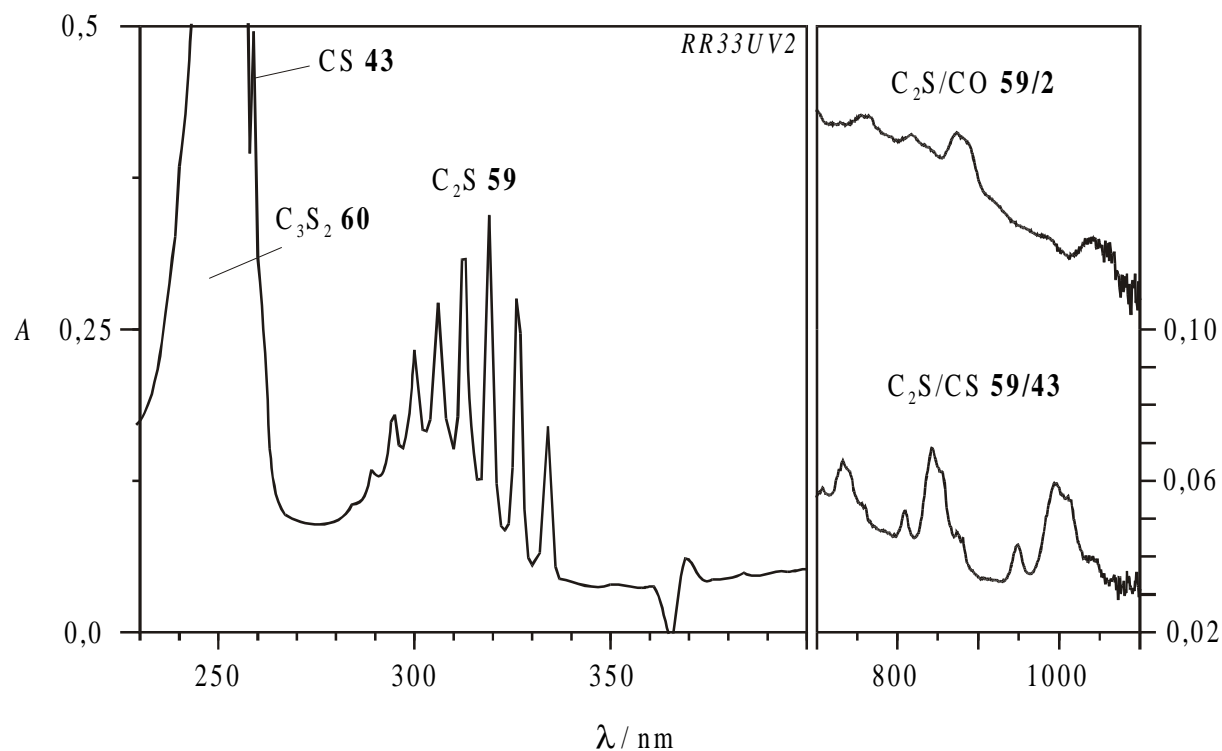


Abb. 12. Links und rechts unten: Ausschnitt aus dem Matrix-UV-Spektrum nach Laser-Photolyse einer C_3S_2/Ar -Matrix mit $\lambda = 248$ nm. Rechts oben: Ausschnitt aus dem Matrix-UV-Spektrum nach Photolyse einer C_3OS/Ar -Matrix mit $\lambda = 185$ nm.

Tab. 13. Langwellige UV-Absorptionen von C_2S (**59**) nach Laserphotolyse von C_3S_2 mit $\lambda = 248$ nm. Spaltenweise angeordnet sind Signale, die $2\nu_3^*$ entsprechen, die Zeilen spiegeln ν_1^* wider. Alle Angaben in nm.

λ		
707	809	949
732	842	994
760	881	1041

Alle diese UV-Absorptionen verschwanden bei Belichtung mit 313 nm vollständig. Bei Verwendung von Licht mit Wellenlängen $\lambda > 660$ nm verloren sie dagegen stark an Intensität, ohne vollständig zu verschwinden, was ihre Zuordnung zu Thioxoethenyliden, C_2S , erhärtete.

Die verschiedenen Lagen der UV-Absorptionen des C_2S bei unterschiedlichen Vorläufermolekülen lassen sich qualitativ mit den van-der-Waals-Komplexen des Thioxoethenylidens mit dem jeweiligen noch im Matrixkäfig vorhandenen Bruchstück CS bzw. CO erklären (vgl. Kap. 2.3.2.2 und 2.4.4). In Tab. 14 sind die berechneten langwelligen UV-Übergänge des freien C_2S und seiner Komplexe mit CS und CO zusammengestellt.* Man erkennt, daß die Wechselwirkung von Thioxoethenyliden mit dem zweiten Fragment der Photolyse nach den Berechnungen eine je nach geometrischer Anordnung unterschiedliche, hypsochrome Verschiebung des betreffenden UV-Signals bewirkt. Diese Verschiebung fällt – wie schon bei den IR-Spektren – bei den Komplexen (**59/43**) stärker aus als bei den anderen Addukten, ein weiteres Indiz für die im erstgenannten Fall größere Interaktion der Teilchen miteinander.

Das Vorliegen verschiedener Komplexe des C_2S ist in den UV-Spektren an mehreren Bandenschultern erkennbar. Für eine Zuordnung zu den Komplexen sind diese Signale jedoch zu wenig ausgeprägt. Ein selektives Verschwinden einiger dieser Signale bei langwelliger Bestrahlung wie im IR-Spektrum war nicht zu beobachten.

Die berechneten langwelligen Übergänge des Triplett-Thioxoethenylidens und seiner Verbunde passen etwas besser zu den registrierten Banden als die der Singulett-Spezies, insbesondere wenn man davon ausgeht, daß die bei der Photolyse von C_3OS beobachteten Signale dem unkomplexierten C_2S eher entsprechen (vgl. Kap. 2.4.4). Diesen Befund kann man als schwachen experimentellen Hinweis auf den Triplett-Grundzustand von C_2S deuten.

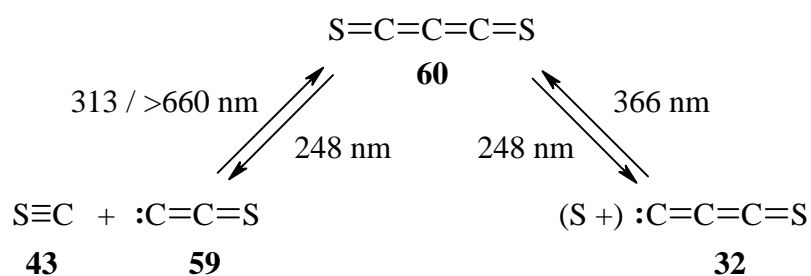
* Der kurzwellige Übergang des C_2S verändert sich bei der Komplexbildung nach den Rechnungen um weniger als 1 nm. Auch die Lagen der UV-Signale von CS und CO in den Addukten weisen Differenzen von maximal 2 nm zu den Werten der isolierten Teilchen auf.

Tab. 14. Berechnete langwellige UV-Übergänge von Thioxoethenyliden (**59**) und der Komplexe (**59/43**)**a** und **b** sowie (**59/2**)**a** und **b** nach TD-B3LYP/6-311+G* (jeweils Triplett und Singulett). Alle Angaben in nm.

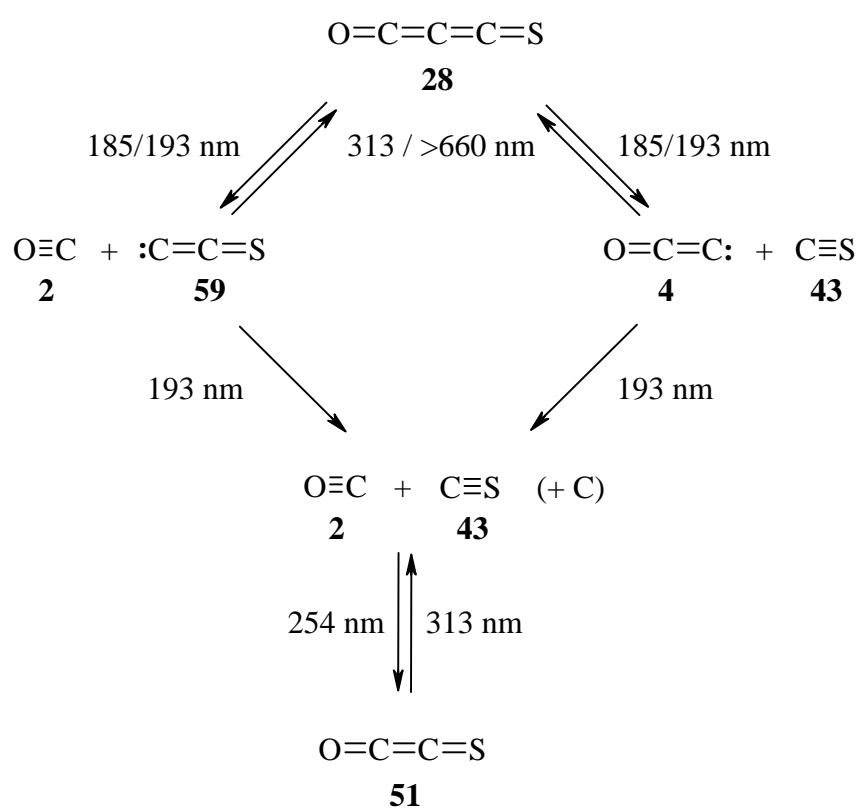
Verbindung	Triplett	Singulett
CCS 59	850,4	778,9
SCC/SC (59/43) a	822,9	760,1
CCS/CS (59/43) b	831,0	763,2
CCS/CO (59/2) a	844,8	774,4
CCS/OC (59/2) b	846,4	775,6

2.6 Resümee

Beide schwefelhaltigen C₃-Kumulene eigneten sich zur matrixspektroskopischen Untersuchung von Thioxoethenyliden, C₂S (**59**), und zeigten somit das erwartete, zu anderen Disulfiden und Sulfidoxiden analoge Verhalten. Propadiendithion, C₃S₂ (**60**), ließ sich durch Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm in einer Ar-Matrix reversibel in C₂S und CS spalten. Erstmalig war auf diese Weise die Beobachtung des Matrix-IR- und UV-Spektrums von C₂S möglich. Die beiden bei der Fragmentierung entstandenen Bruchstücke lagen offenbar in Form von verschiedenen van-der-Waals-Komplexen vor, die z. T. durch Einstrahlen von Licht unterschiedlicher Wellenlängen hinsichtlich der Rekombination differenzierbar waren. Auch die Spaltung der CS-Bindung im Eduktmolekül wurde mit der verwendeten Strahlung ausgelöst. In Xenon waren die nachstehenden Reaktionen dagegen nicht möglich. Weitere bei der Photolyse in Ar beobachtete IR-Signale stammen vermutlich von isomeren Verbindungen der Zusammensetzung C₃S₂, deren Bildung ebenfalls reversibel war.



Zur Fragmentierung von Thioxopropadienon, C_3OS (**28**), konnte Licht der Wellenlängen $\lambda = 185$ oder 193 nm verwendet werden, wobei als Produkte sowohl C_2S und CO , als auch C_2O und CS nachweisbar waren. Auch in diesem Fall lagen offenbar van-der-Waals-Komplexe mit C_2S vor, die sich in analoger Weise durch Verwendung unterschiedlicher Strahlung zur Rückreaktion differenzieren ließen und ein leicht verändertes UV-Spektrum zeigten. Mit der eingesetzten Photolyse-Wellenlänge trat weitere Spaltung von **59** in CS und ein C-Atom ein, wie die Bildung von Thioxoethenon, C_2OS (**51**), anzeigte. Dieses Verhalten war von der O-analogen Verbindung C_2O (**4**) in der Gasphase bereits vorher bekannt. Die Abspaltung eines Heteroatoms aus C_3OS bei den Photolysen ist sehr wahrscheinlich.

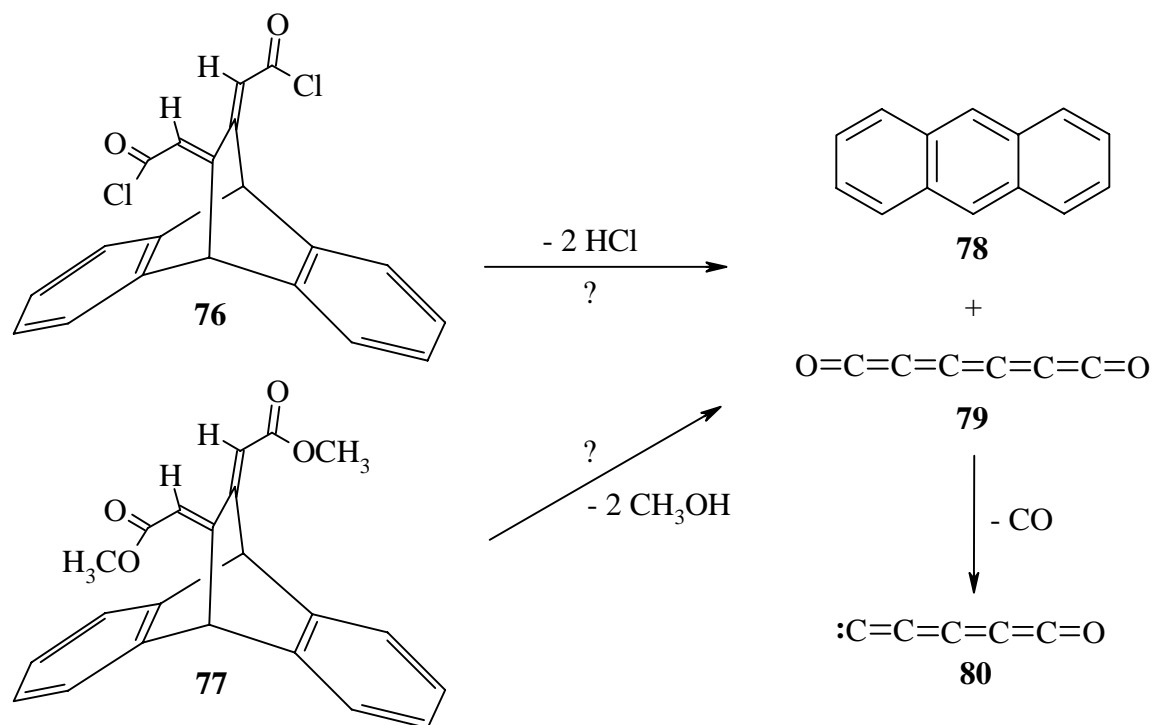


In Xenon-Matrizes war bei weitgehender Analogie zu den Experimenten in Argon in geringem Ausmaß eine zusätzliche Reaktion zu verzeichnen. Das beobachtete Signal rührte vermutlich von XeC_2 oder einem C_3OS -Isomer her. Darüber hinaus verlief die oben beschriebene Spaltung von C_2O mit 185 oder 193 nm in Xenon so rasch, daß das Monoxid **4** unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar war.

3 Versuche zur Darstellung von C₆O₂ und C₅O

3.1 Vorbemerkungen

Im Jahre 1995 berichteten Endo *et al.* über die Darstellung von Oxopentatetraenyliden, C₅O (**80**), in der Gasphase.^[17] Diese Autoren erzeugten das Monoxid **80** durch eine elektrische Entladung in einem Gemisch aus C₃O₂ und Argon, wobei gleichzeitig alle Monoxide bis hin zu C₉O entstanden. Der Nachweis von **80** erfolgte über die Mikrowellenspektroskopie mit dem Ergebnis einer linearen Struktur. Die aus den Rotationskonstanten verschiedener C₅O-Isotopomere ermittelten Bindungslängen standen mit den für ein Singulett-Molekül berechneten in Einklang.^[131] Die beschriebene Erzeugungsmethode für das Monoxid **80** lässt sich jedoch aufgrund der Vielzahl der entstehenden Produkte kaum für eine Matrixisoliationsstudie heranziehen. Zum homologen Dioxid C₆O₂ (**79**), das durch CO-Abspaltung einen weiteren Zugang zu C₅O bieten könnte, sind bislang weder experimentelle noch theoretische Arbeiten erschienen. Gleichwohl wurden bereits einige Versuche zu seiner Darstellung unternommen.^[132]



Eastwood *et al.* untersuchten bereits 1989 das Dicarbonsäurechlorid **76** hinsichtlich seines Potentials zur Erzeugung von C₆O₂ oder C₅O. Sie pyrolysierten die Verbindung und isolierten die dabei entstandenen Produkte in einer Ar-Matrix. Die IR-spektroskopischen Be-

funde ließen damals keine eindeutigen Schlüsse auf die Bildung unbekannter Heterokumulene zu,^[133] weshalb Verbindung **76** im Rahmen der vorliegenden Arbeit nochmals einer matrix-spektroskopischen Untersuchung in Verbindung mit modernen *ab initio*-Berechnungen unterzogen wurde. Der im Zuge der Synthese von **76** anfallende Dimethylester **77** bot zudem durch pyrolytische Abspaltung von Methanol und Anthracen (**78**) einen zweiten möglichen Zugang zu C₆O₂ bzw. C₅O.

3.2 Theoretische Betrachtungen

Zu dem Kohlenmonoxid C₅O sind bislang vier theoretische Arbeiten erschienen, die teilweise zu gegensätzlichen Ergebnissen hinsichtlich Struktur und Grundzustand kommen. Brown *et al.* ermittelten für das Molekül teils eine lineare (MP3/D95**, Singulett), teils eine gewinkelte Gestalt (HF/D95**, Triplett) mit unterschiedlicher Einschätzung des Grundzustands. Außerdem waren zwei isomere Formen von C₅O Bestandteil dieser Arbeit.^[131] DeFrees und McLean berechneten mittels SCF und MP3/6-31G* u. a. die Gleichgewichtsstruktur des linearen Singulett-Moleküls.^[134] Auch Moazzen-Ahmadi und Zerbetto berücksichtigten in ihrer DFT-Studie zu Kohlenmonoxiden nur den von der einfachen MO-Theorie vorhergesagten Singulett-Zustand und erhielten ebenfalls eine lineare Atomabfolge. Die intensivste IR-Absorption von C₅O liegt nach diesen Autoren bei 2286 cm⁻¹.^[47] Schließlich führten Botschwina *et al.* eine umfassende theoretische Analyse des Monoxids u. a. unter Verwendung von *coupled cluster*-Methoden durch, die neben zahlreichen spektroskopischen Daten auch anharmonische Schwingungsfrequenzen enthielt. Die drei intensiven Streck-schwingungen von C₅O sollen hiernach bei 2290, 2166 und 1850 cm⁻¹ liegen.^[135]

Das homologe Dioxid C₆O₂ fand dagegen bei den Theoretikern offenbar bislang keine Beachtung. Eigene Berechnungen unter Verwendung von BLYP/6-311G* lieferten für C₆O₂ (**79**) eine lineare Struktur mit dem erwarteten Triplett-Grundzustand. Die Bindungslängen und die IR-Absorptionen des Dioxids in Triplett- und Singulett-Zustand (Punktgruppe jeweils *D*_{∞h}) sind in Tab. 15 zusammengestellt. Bemerkenswert ist die sehr hohe absolute Intensität der Valenzschwingung ν₅, die einen Nachweis des Moleküls in einem Matrix-Experiment ermöglichen sollte. Dagegen dürfte die große Ähnlichkeit der Bandenlagen von **T-79** und **S-79** eine Bestimmung des elektronischen Grundzustands über das IR-Spektrum ausschließen.

Tab. 15. Berechnete IR-Absorptionen (BLYP/6-311G*; in cm⁻¹, absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und Bindungslängen (in Å) von Triplett- und Singulett-Hexapentaendion, C₆O₂ (**79**).

Schwingung	Rasse ^[a]	T-79		S-79	
ν_1	σ_g	2234,5	(0)	2236,1	(0)
ν_5	σ_u	2214,5	(3464,4)	2216,6	(3410,6)
ν_2	σ_g	2056,3	(0)	2058,2	(0)
ν_6	σ_u	1801,4	(247,4)	1802,6	(238,9)
ν_3	σ_g	1424,3	(0)	1424,1	(0)
ν_7	σ_u	950,7	(50,8)	950,5	(49,4)
ν_8	π_g	497,7	(0)	509,7	(0)
ν_4	σ_g	474,2	(0)	474,0	(0)
ν_{11}	π_u	468,9	(46,6)	472,5	(47,0)
ν_9	π_g	447,2	(0)	458,7	(0)
ν_{12}	π_u	309,0	(0,8)	311,2	(0,8)
ν_{10}	π_g	130,9	(0)	133,9	(0)
ν_{13}	π_u	57,0	(0,6)	57,3	(0,6)
r_{C1-O}		1,1848		1,1848	
r_{C1-C2}		1,2861		1,2864	
r_{C2-C3}		1,2894		1,2895	
r_{C3-C4}		1,2833		1,2836	

^[a] Alle Schwingungen der Rasse π sind zweifach entartet.

Tab. 16. Berechnete UV-Übergänge [nm] von Triplett- und Singulett-Hexapentaendion, C₆O₂ (**79**) sowie Oxopentatetraenyliden, C₅O (**80**) (Werte nach CIS//B3LYP und TD-B3LYP, Basissatz jeweils 6-311+G*). Oszillatorstärken in Klammern.

CIS//B3LYP			TD-B3LYP	
T-79	214,0 (0,0036)	306,5 (0,2209)	232,8 (0,0003)	425,3 (0,0026)
S-79	202,8 (0,0033)	314,7 (0,1138)	237,2 (0,0003)	418,7 (0,0022)
S-80	234,0 (0,0363)		362,8 (0,0007)	

Die Berechnung der Elektronenübergänge für Singulett- und Triplett-C₆O₂ ergab jeweils zwei UV-Signale, wobei das längerwellige in beiden Fällen eine höhere Oszillatorstärke aufweist. Wiederum sind die Lagen der berechneten Absorptionen so ähnlich, daß eine

Beurteilung des Grundzustands von **79** über das UV-Spektrum ausgeschlossen scheint. In Tab. 16 ist ebenfalls der berechnete Übergang für das Monoxid C₅O im Singulett-Zustand aufgeführt.

Der Energieunterschied zwischen den beiden berechneten Elektromeren von C₆O₂ betrug nach B3LYP/6-311+G* nur 2,9 kcal/mol. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß es sich bei dem letztgenannten Molekül in Analogie zu C₂OS (**51**) und C₂S (**59**) auch um ein Singulett-Diradikal handeln könnte, dessen Wellenfunktion sich mit der verwendeten Methode nicht korrekt beschreiben läßt. CAS-Rechnungen könnten für den Energieunterschied zwischen beiden Zuständen zuverlässigere Ergebnisse liefern, hierauf wurde jedoch aufgrund der beträchtlichen Größe des Moleküls verzichtet. Der oben angegebene Wert für ΔE_{S-T} dürfte in Analogie zu **51** und **59** etwas zu niedrig sein.

Zur Einschätzung der thermodynamischen Stabilität von C₆O₂ (**79**) erfolgte die Berechnung der Energien verschiedener Dissoziationsprodukte. Wie man Abb. 13 entnehmen kann, ist **79** sowohl gegen Zerfall in C₅O und CO, als auch in zwei Moleküle C₃O stabil, so daß einer Matrixisolierung unter diesem Gesichtspunkt nichts entgegen steht. Nach einer Erzeugung des Dioxids unter pyrolytischen Bedingungen in der Gasphase könnte dagegen Spaltung eintreten, wie es bei anderen Heterokumulenen mit gerader C-Atomzahl (z. B. C₄O₂) der Fall war. Die Triplett-Zustände von C₅O (**80**) und C₃O (**9**), die bei einem Zerfall von C₆O₂ (**79**) unter Spinnerhalt auftreten müssen, sind nach diesen Berechnungen nicht mehr linear. Sie liegen energetisch bei 50,5 bzw. 67,1 kcal/mol, bezogen auf den jeweiligen Singulett-Grundzustand.

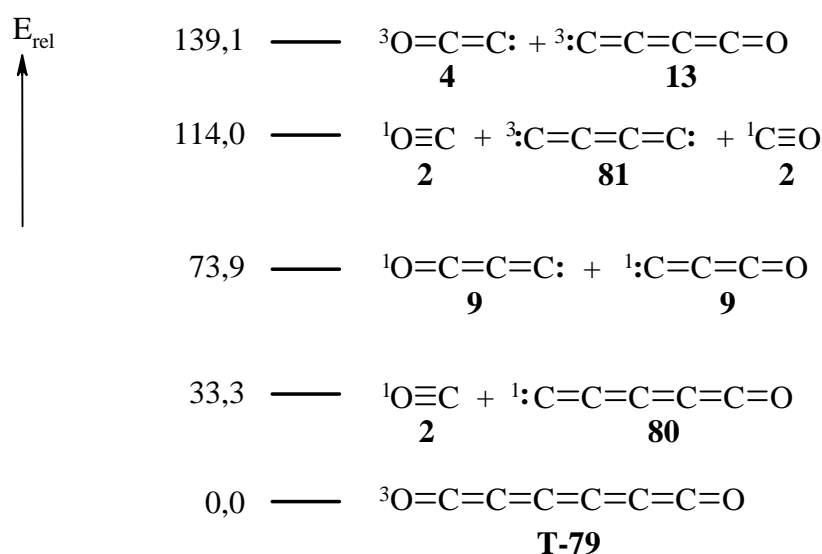
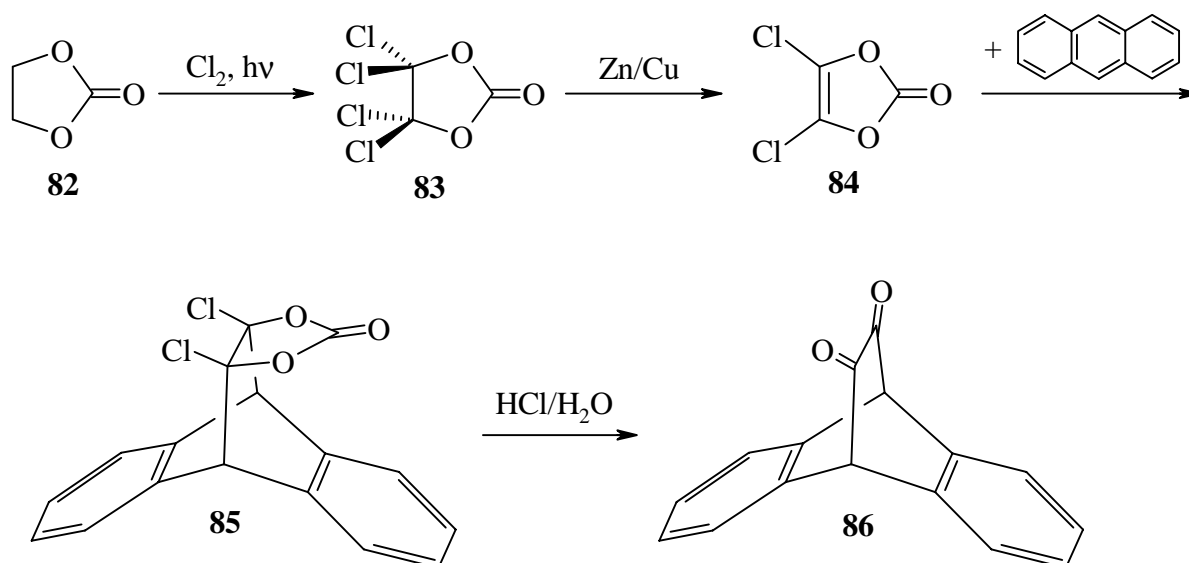


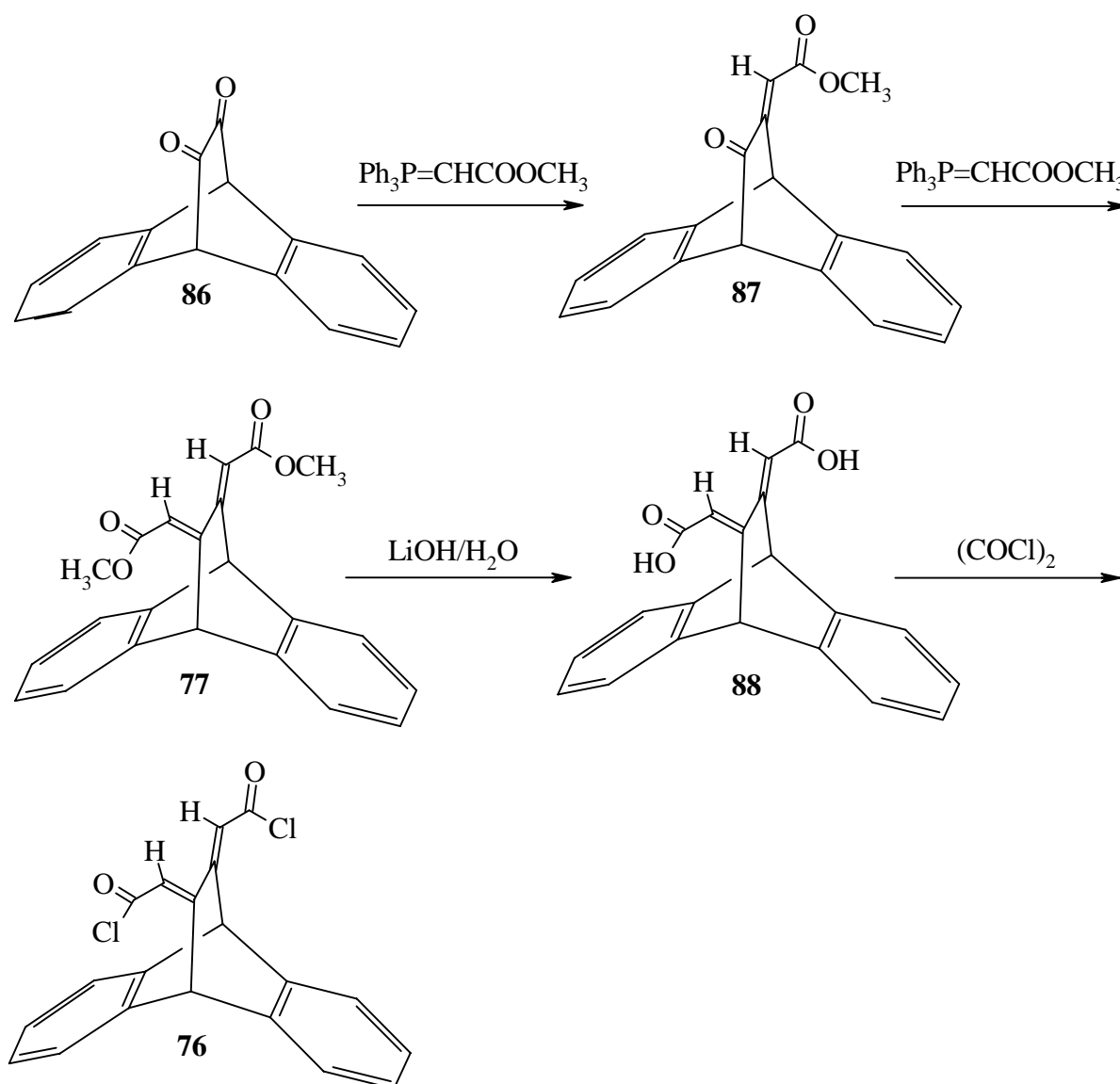
Abb. 13. Relative Energien [kcal/mol] einiger Zerfallsprodukte von Triplett-C₆O₂ (**T-79**) nach B3LYP/6-311+G*.

3.3 Synthese der Vorläufer 76 und 77

Der Aufbau des bicyclischen Systems im Dicarbonsäurechlorid **76** beruht auf der thermischen Addition von Dichlorvinylencarbonat (**84**) an Anthracen nach einer Vorschrift von Scharf und Küsters.^[136] Die für die Cycloaddition benötigte π_2 -Komponente **84** wurde zuvor durch Perchlorierung von Ethylencarbonat (**82**) nach Ellingboe und Melby^[137] und anschließende Behandlung von Verbindung **83** mit verkupferten Zink^[138] nach Scharf *et al.*^[139] dargestellt. Die Hydrolyse des Diels-Alder-Produkts **85** in Anlehnung an Literaturangaben führte zu 2,3,5,6-Dibenzo-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-7,8-dion (**86**).^[136]



Die weiteren Syntheseschritte geschahen in Anlehnung an die von Eastwood *et al.* übermittelte Vorschrift.^[133] Hierbei erfolgte zunächst die Umsetzung von Dion **86** mit Triphenylphosphanyliden-essigsäuremethylester im Sinne einer Wittig-Reaktion zum Methylester **87**. Nach der Abtrennung des Z-Isomers von **87** mittels Flash-Chromatographie wurde das *E*-Isomer durch eine zweite Wittig-Reaktion bei erhöhten Temperaturen in den Dimethylester **77** umgewandelt. Die Isolierung des (*E,E*)- und des (*E,Z*)-Isomers von Verbindung **77** aus dem Reaktionsgemisch gelang über eine analoge Chromatographie. Durch basenkatalysierte Verseifung der Estergruppierungen mit Lithiumhydroxid erhielt man die freie Dicarbonsäure **88**, aus der sich durch Umsetzung mit Oxalylchlorid das gewünschte Dicarbonsäurechlorid **76** herstellen ließ.



3.4 Matrixversuche zur Darstellung von C₆O₂ und C₅O

3.4.1 Experimente mit Dicarbonsäurechlorid **76**

3.4.1.1 Photolyse von **76**

Zur Photolyse des Dicarbonsäurechlorids **76** wurde die Substanz bei 90 bis 100 °C im Hochvakuum verdampft und mit Argon auf ein auf 10 K gekühltes Matrixfenster aufkondensiert. Das IR-Spektrum von matrixisoliertem **76** ist in Abb. 14 wiedergegeben. Sehr schwach waren die Signale von CO und HCl zu registrieren, beim Aufdampfen war also bereits zu einem kleinen Teil Zersetzung eingetreten. Durch Bestrahlung der Matrix mit Licht

der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bildete sich weder Anthracen noch HCl, nur das CO-Signal gewann leicht an Intensität. Nichtsdestoweniger waren deutliche Veränderungen an den Eduktbanden beobachtbar: Bereits vorhandene, schwache Signale wuchsen auf Kosten von sehr ähnlich liegenden, intensiven Absorptionen an.

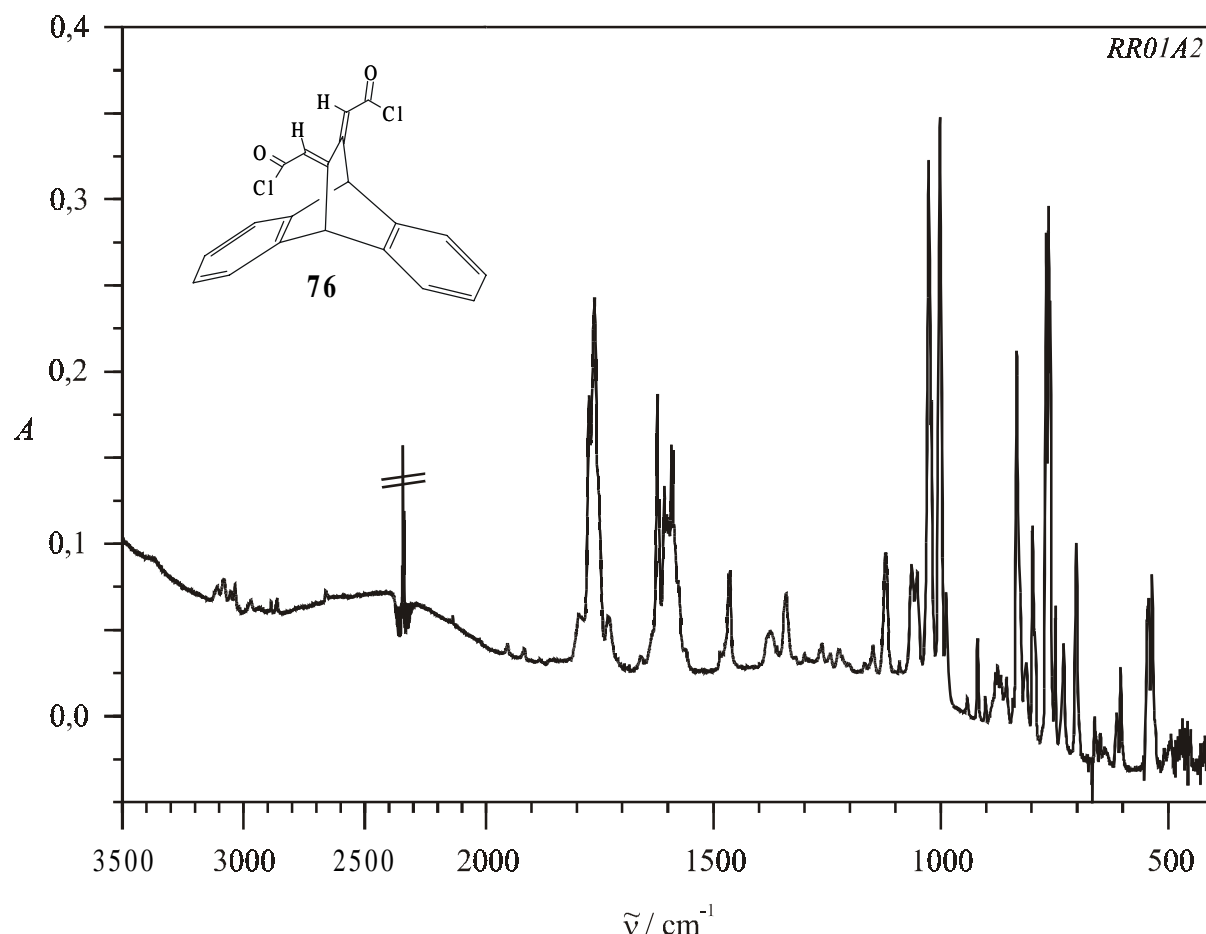


Abb. 14. IR-Spektrum von Dicarbonsäurechlorid **76** (Ar-Matrix, 10 K).

Für die beobachteten Veränderungen im IR-Spektrum gibt es zwei mögliche Erklärungen. Da die beim Aufdampfen verwendete Substanz ein Isomerengemisch aus wenig (*E,E*)- und viel (*E,Z*)-Verbindung **76** war, könnte die Bestrahlung zum einen eine Isomerisierung der *Z*-konfigurierten Doppelbindung ausgelöst haben. Zum anderen kann das Edukt **76** in verschiedenen Konformeren vorliegen, die sich durch Rotation um eine der nicht am bicyclischen Gerüst beteiligten CC-Einfachbindungen ausbilden. Bei der Deponierung auf das Matrixfenster hätte man demnach das Gasphasengleichgewicht zwischen den Rotameren ausgefroren, die sich durch die Belichtung ineinander umgewandelt haben könnten.

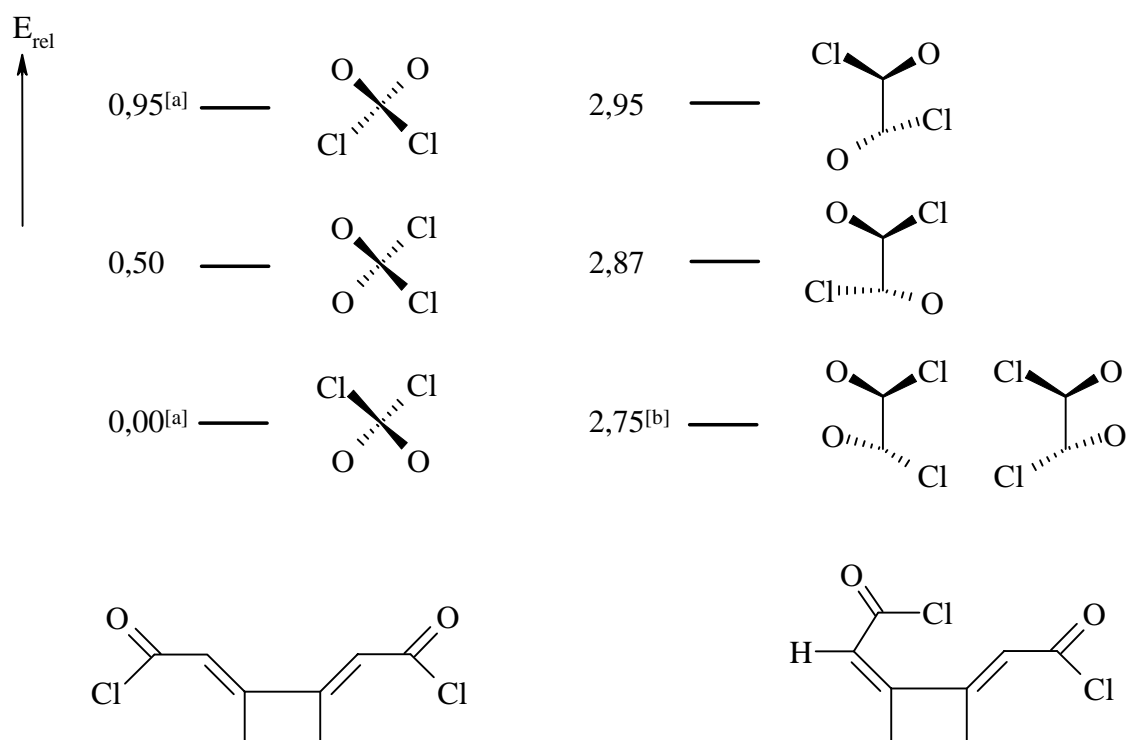


Abb. 15. Relative Energien [kcal/mol] verschiedener Rotamere des Dicarbonsäurechlorids **76** nach PM3/STO-3G (C_1 -Symmetrie). ^[a] C_2 -Symmetrie. ^[b] Zwei enantiomere Formen. Abgebildet sind jeweils nur die zur Rotation fähigen Gruppen. Links: (*E,E*)-Isomer, Projektion entlang der CC_{Carboxyl} -Einfachbindungen. Rechts: (*E,Z*)-Isomer, Projektion entlang der CH-Bindung an der Z-konfigurierten, im Bild vorne liegenden Doppelbindung. In der unteren Darstellung sind die Projektionsachsen und die Säurechloridfunktionen zur besseren Übersicht in die Papierebene gedreht.

Die beträchtliche Größe des Moleküls (Summenformel: C₂₀H₁₂Cl₂O₂) erlaubte hier nur semiempirische Berechnungen (PM3/STO-3G), die für eine exakte Beurteilung jedoch nicht ausreichten. In Abb. 15 sind die verschiedenen Rotamere von (*E,E*)- und (*E,Z*)-**76** dargestellt. Die Bandenzahlen der aus diesen Strukturen erhaltenen IR-Spektren sind aufgrund der Symmetrie einiger Rotamere bei der (*E,E*)-Verbindung geringer als bei der (*E,Z*)-Verbindung. Das beobachtete Differenzspektrum (s. Abb. 16) scheint demnach am ehesten einer Isomerisierung der Z-Doppelbindung zu entsprechen.

Daß eine in anderen Fällen beobachtete photochemische Dehydrohalogenierung (z. B. bei Acetylchlorid, zitiert in ^[140]) im vorliegenden Fall nicht eintrat, ist mit der starken Absorption der eingestrahlten Energie durch die im Molekül vorhandenen aromatischen π -Systeme zu erklären. Nicht überraschend ist dagegen das Ausbleiben einer Abspaltung von Anthracen: Als [4+2]-Cycloreversion ist diese Reaktion nach den Woodward-Hoffmann-Regeln photochemisch verboten.

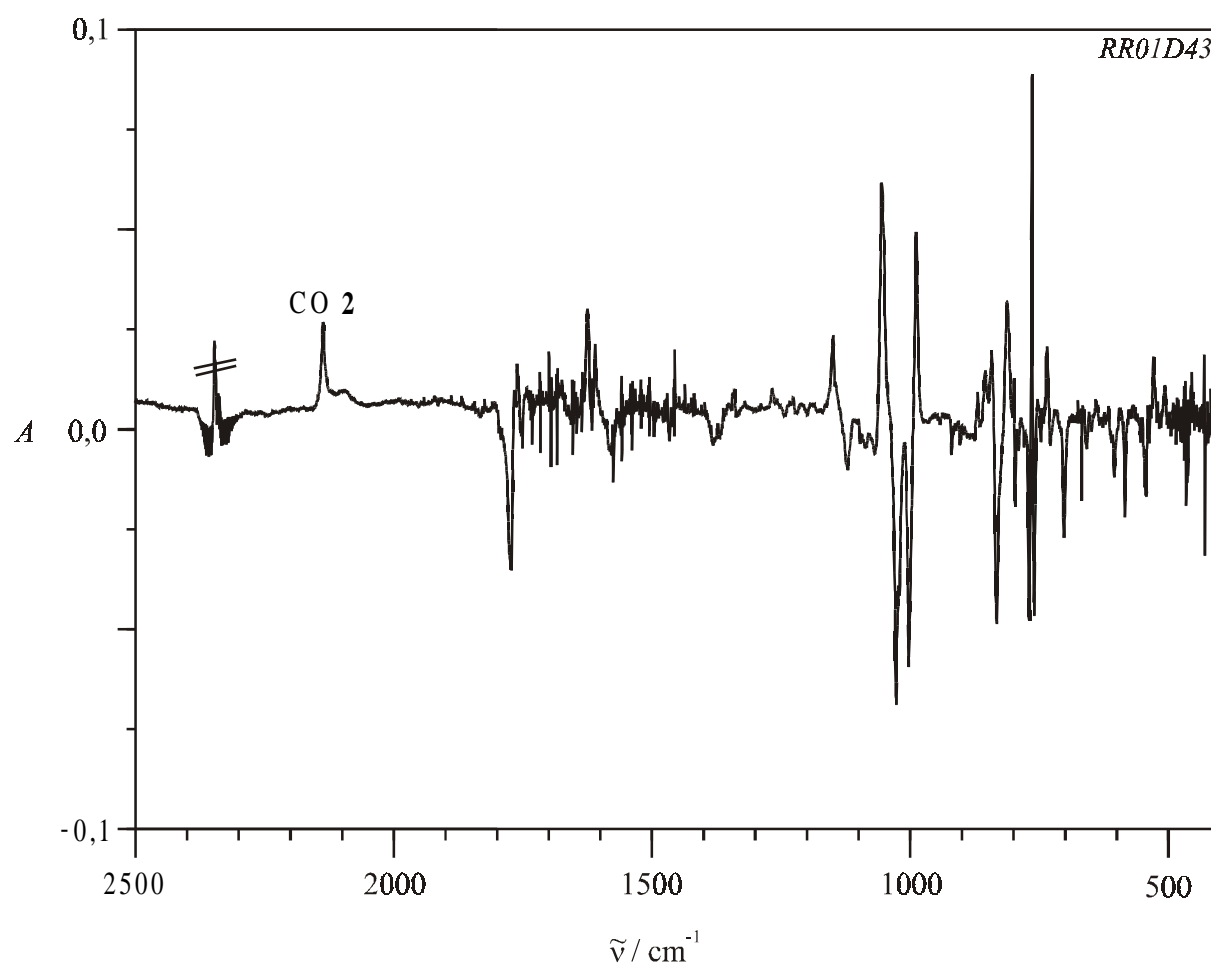


Abb. 16. Ausschnitt aus dem Differenz-IR-Spektrum nach der Bestrahlung von Dicarbonsäurechlorid **76** mit $\lambda = 254$ nm (Ar-Matrix, 10 K). Verschwindende Banden sind nach unten, entstehende nach oben dargestellt.

3.4.1.2 Pyrolyse von **76**

Die Pyrolyse des Dicarbonsäurechlorids **76** erfolgte nach Verdampfung der Substanz bei ca. 110 bis 130 °C in einem Quarzrohr, das auf 650 bis 900 °C erhitzt worden war. Nach Codeponierung der Produkte mit Ar als Matrixbildner erhielt man das in Abb. 17 gezeigte IR-Spektrum. Die gewünschte Abspaltung von Anthracen (**78**) und HCl war tatsächlich eingetreten, die intensivsten Signale des eingesetzten Edukts waren nur sehr schwach zu registrieren. Weitere Hauptreaktionsprodukte waren CO (**2**) und C_3O (**9**), im Kumulenenbereich befanden sich darüber hinaus einige kleine Banden bei 2183, 2213, 2272 und 2289 cm^{-1} . Die Monoxide **2** und **9** sind mögliche Zerfallsprodukte des gesuchten Dioxids C_6O_2 (**79**).

Bei der Photolyse mit $\lambda = 254$ nm verschwand die sehr kleine Bande bei 2182,7 cm^{-1} . Das Signal, das nicht in allen Pyrolyse-Experimenten deutlich zu erkennen war, könnte von

dem gesuchten Dioxid C_6O_2 (**79**) herrühren, da dieses in Analogie zu jedem Triplet-Kumulen mit zwei Heteroatomen photochemisch spaltbar sein sollte. Die Abweichung vom berechneten Wert für die Valenzschwingung ν_5 von **79** (2212 cm^{-1}) liegt durchaus im Bereich der mit der verwendeten Rechenmethode für Heterokumulene erzielbaren Genauigkeit.^[47] Dennoch ist diese Zuordnung unsicher.

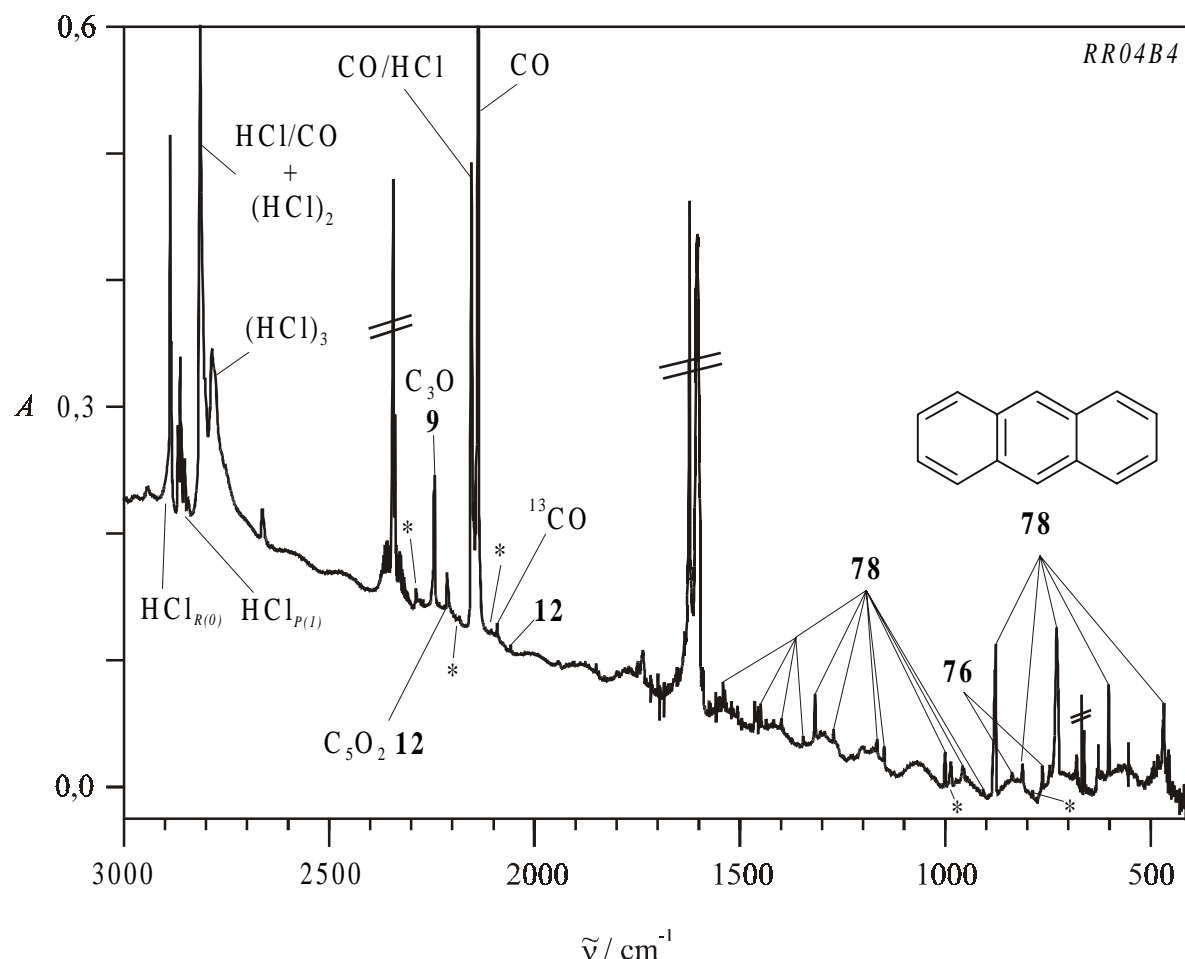


Abb. 17. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum nach Pyrolyse des Dicarbonsäurechlorids **76** bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ar-Matrix, 10 K). *: Nicht eindeutig zuzuordnende Absorptionen, s. Text.

Gleichzeitig mit dem Verschwinden der o. g. Absorption erschien bei $2283,0\text{ cm}^{-1}$ eine neue Spitze in der dort vorhandenen Signalgruppe. Diese breite Bande mit Peaks bei $2272,3$ und $2289,1\text{ cm}^{-1}$ könnte somit möglicherweise auf das Monoxid C_5O (**80**) zurückzuführen sein (berechnet: 2286 bzw. 2290 cm^{-1} , s. Kap. 3.2). Die beiden nächstintensiveren IR-Banden von **80** sollen bei 2166 bzw. 1850 cm^{-1} liegen.^[135] Die erstgenannte Absorption könnte hier von dem CO/HCl-Signal bei 2154 cm^{-1} verdeckt sein, für die zweite findet sich im Spektrum eine schwache Bande bei $1850,6\text{ cm}^{-1}$. Für eine eindeutige Zuordnung zu C_5O sind die Signale jedoch zu wenig intensiv.

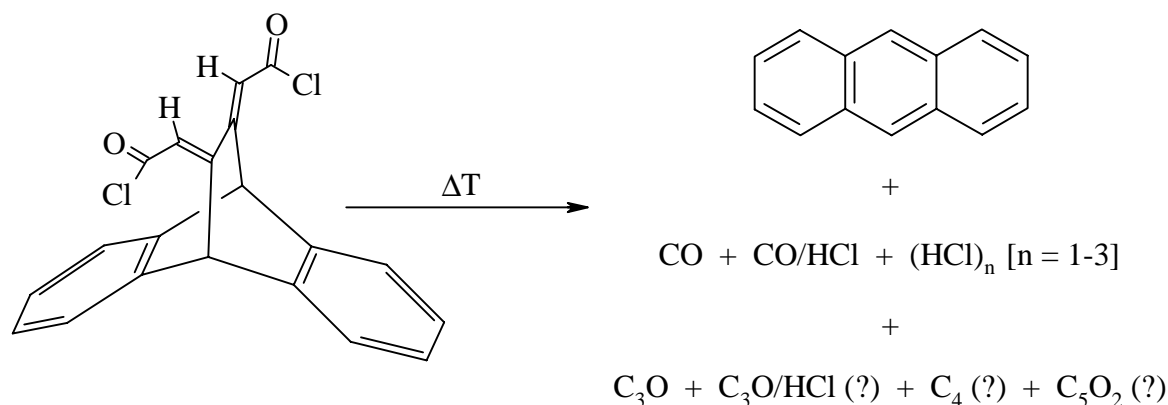
Eine zweite Veränderung der IR-Banden der Pyrolyse-Produkte war bei Belichtung mit $\lambda = 185$ nm zu beobachten: Hier war ein Anstieg der Intensität des CO-Signals sowie einer breiten Bande bei ca. 1549 cm^{-1} zu registrieren. Möglicherweise ist diese Absorption auf den Kohlenstoff-Cluster C₄ zurückzuführen (Literaturwert: $1543,4\text{ cm}^{-1}$),^[141] der durch CO-Abspaltung aus C₅O entstanden sein könnte. Thermodynamisch sind hierfür $80,7\text{ kcal/mol}$ erforderlich (vgl. Kap. 3.2). Im entsprechenden Differenzspektrum waren jedoch keine abnehmenden Banden zu sehen, so daß Zweifel an diesem Reaktionspfad bestehen. Ein anderer Entstehungsweg für C₄ bei der Sekundär-Photolyse wäre eine Dimerisierung von C₂, das z. B. aus C₅O unter Bildung von C₃O entstehen könnte. Die entsprechende Dissoziationsenergie wird von Botschwina *et al.* mit ca. 127 kcal/mol angegeben.^[135] Das zweite C₂-Molekül könnte bei der Photolyse mit 185 nm aus C₃O entstehen ($\Delta E = +121,8\text{ kcal/mol}$), was den Intensitätsanstieg der CO-Bande ebenfalls erklärte. Eine Abnahme des C₃O-Signals war jedoch auch nicht zu registrieren, außerdem müssen für das Ablaufen der genannten Dimerisierungsreaktion mehrere Spezies in einem Käfig isoliert vorliegen. Unter den pyrolytischen Bedingungen in der Gasphase sind für eine solche Dimerbildung stärkere Wechselwirkungen – wie z. B. bei den CO/HCl-Komplexen, s. u. – nötig. Sollte das beobachtete Signal bei 1549 cm^{-1} tatsächlich auf C₄ zurückzuführen sein, ist der Bildungsmechanismus für dieses Molekül bei Bestrahlung mit 185 nm unklar. Dagegen ist seine Entstehung bei der Pyrolyse aus dem eingesetzten Edukt durchaus vorstellbar.

Die letzte verbliebene Absorption im Kumulbereich bei $2213,4\text{ cm}^{-1}$ ist in Verbindung mit einem Signal bei $2058,4\text{ cm}^{-1}$ offenbar dem Dioxid C₅O₂ (**12**) zuzuschreiben. Dessen Bildung aus dem verwendeten Vorläufer ist sehr überraschend, da eine entsprechende Atomverknüpfung im Eduktmolekül nicht vorkommt. Möglicherweise bildete sich das stabile Dioxid **12** über Rekombinationsreaktionen in der Gasphase aus C₃O + C₂O oder CO + C₄O, wobei das jeweils letztgenannte Triplett-Molekül allerdings nicht in der Matrix nachzuweisen war.

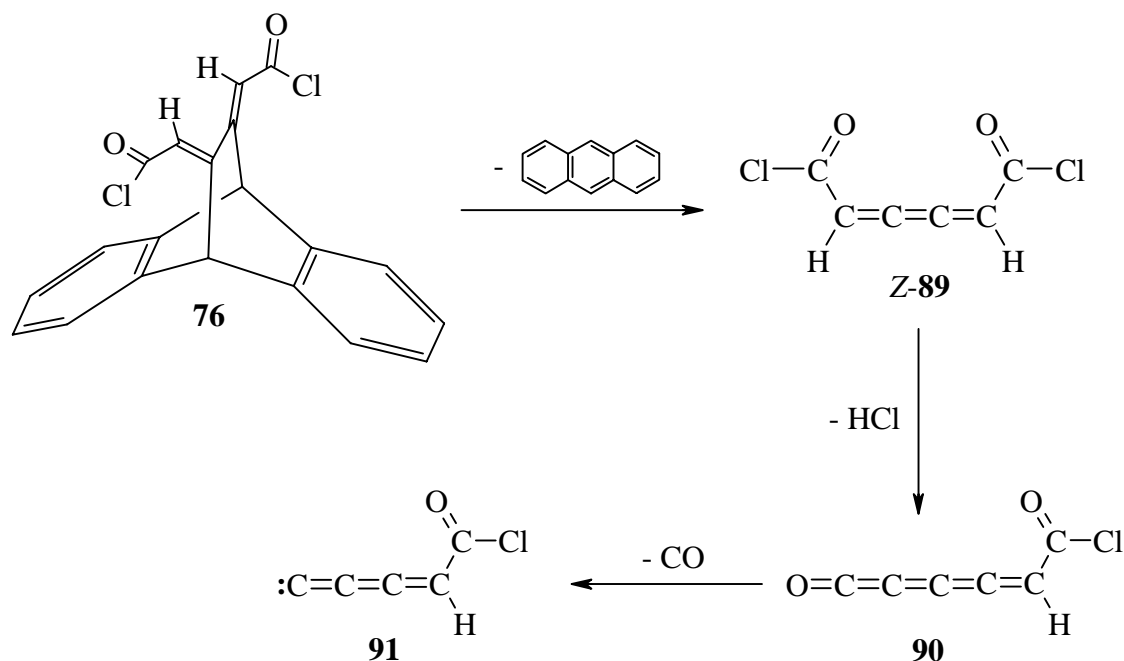
Einige der Aufspaltungen der Absorptionen von CO, HCl und CO₂ ließen sich durch Vergleich mit Literaturdaten durch das Vorliegen der Komplexe CO/HCl und CO₂/HCl sowie von di- und trimerem HCl erklären.^[142,143] Neben den Signalen der drei genannten Moleküle war auch die Hauptbande des C₃O trotz der pyrolytischen Erzeugung geringfügig aufgespalten ($2242,9 / 2244,4\text{ cm}^{-1}$), wobei der Wert mit den tieferen Wellenzahlen der Literaturangabe^[37] entspricht. Analog zu Kohlenmonoxid besteht für C₃O ebenfalls die Möglichkeit der Komplexbildung mit HCl. Entsprechende Berechnungen (BLYP/6-31G*) führten zu den zwei linearen Addukten CCCO/HCl ($r_{\text{O-H}} = 2,385\text{ \AA}$, $\Delta E = -0,08\text{ kcal/mol}$) und

OCCC/HCl ($r_{\text{C-H}} = 1,947 \text{ \AA}$, $\Delta E = -5,89 \text{ kcal/mol}$). Die intensivste Schwingung der C₃O-Einheit in dem erstgenannten, sehr schwach gebundenen Komplex soll im Vergleich zu den getrennten Teilchen um $1,6 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben sein und könnte somit der beobachteten Aufspaltung entsprechen. Die um $18,0 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschobene, zugehörige Valenzschwingung des HCl-Moleküls sollte nach dieser Rechnung oberhalb des *P(I)*-Zweigs von monomerem HCl liegen. Tatsächlich befinden sich in diesem Bereich Absorptionen, die bisher keinem der genannten Komplexe oder auch HCl selbst zuzuschreiben sind. Im zweiten berechneten Komplex sind die entsprechenden Schwingungen um $4,1$ bzw. $452,8 \text{ cm}^{-1}$ zu tieferen Wellenzahlen verschoben, wofür es keine Hinweise im Spektrum gibt. Y- oder T-förmige Komplexe, bei denen das H-Atom am C₁- oder C₂-Atom der C₃O-Einheit koordiniert ist, stellen im Gegensatz zu den literaturbekannten C₃O₂/HCl-Addukten^[140] keine Minima auf der entsprechenden Energie-Hyperfläche dar. Da die möglicherweise dem Monoxid **80** zuzuordnenden IR-Signale breit und aufgespalten waren, wurden der Vollständigkeit halber auch C₅O/HCl-Komplexe rechnerisch untersucht. Wiederum erhielt man ein schwach gebundenes Addukt CCCCCO/HCl ($r_{\text{O-H}} = 2,360 \text{ \AA}$, $\Delta E = -0,33 \text{ kcal/mol}$) und einen deutlich stabileren Komplex OCCCCC/HCl ($r_{\text{C-H}} = 1,944 \text{ \AA}$, $\Delta E = -6,25 \text{ kcal/mol}$). Die berechnete Verschiebung der Valenzschwingung ν_1 von C₅O ist im erstgenannten Addukt mit $+0,7 \text{ cm}^{-1}$ für eine genauere Zuordnung zu den beobachteten Aufspaltungen zu gering. Das HCl-Signal soll nach dieser Rechnung im gleichen Bereich liegen wie bei dem oben beschriebenen C₃O/HCl-Komplex ($\Delta\tilde{\nu} = +16,5 \text{ cm}^{-1}$). Im zweiten Komplex wird für die C₅O-Schwingung ν_1 eine Änderung von $-60,7 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt, ein entsprechendes Signal müßte demnach im Bereich der C₅O₂-Absorption bei 2213 cm^{-1} zu finden sein.

Die bei der Pyrolyse des Dicarbonsäurechlorids identifizierten Verbindungen sind in nachstehendem Schema zusammengestellt.



Bei den Pyrolyse-Experimenten traten noch weitere schwache, bislang nicht zugeordnete IR-Signale auf. Um einen möglichst vollständigen Überblick zu bekommen, wurden denkbare Zwischenprodukte der thermischen Fragmentierung von Dicarbonsäurechlorid **76** mittels BLYP/6-31G* berechnet (s. a. Kap. E 3). Das nach Abspaltung von Anthracen (**78**) verbleibende Hexatrien-dicarbonsäurechlorid (**89**) besitzt zwei berechnete intensive Banden bei 964 und 770 cm⁻¹ (*E*-Isomer) bzw. 958 und 761 cm⁻¹ (*Z*-Isomer). Dem stehen zwei beobachtete schwache Absorptionen bei 986,2 und 787,6 cm⁻¹ gegenüber, die sich somit eventuell einer dieser Verbindungen zuordnen lassen. Durch Abspaltung eines HCl-Moleküls aus **89** entsteht Hexatetraenon-carbonsäurechlorid (**90**) mit einer intensiven IR-Bande bei 2258 cm⁻¹, der eventuell eine der Absorptionen im Kumulenbereich – möglicherweise das Signal bei 2213 cm⁻¹ – zugeordnet werden könnte. Die weiteren IR-Banden von **90** sind bedeutend schwächer. Der Verlust eines CO-Teilchens aus **90** liefert schließlich Pentatrienylyliden-carbonsäurechlorid (**91**), für das die bei weitem intensivste Bande bei 2113 cm⁻¹ ermittelt wird. Sie könnte dem sehr kleinen Signal bei 2106,5 cm⁻¹ (vgl. hierzu auch Kap. 3.4.2.2) entsprechen, auch hier ist jedoch in Ermangelung weiterer Banden keine genauere Aussage möglich.



3.4.2 Experimente mit Dimethylester **77**

3.4.2.1 Photolyse von **77**

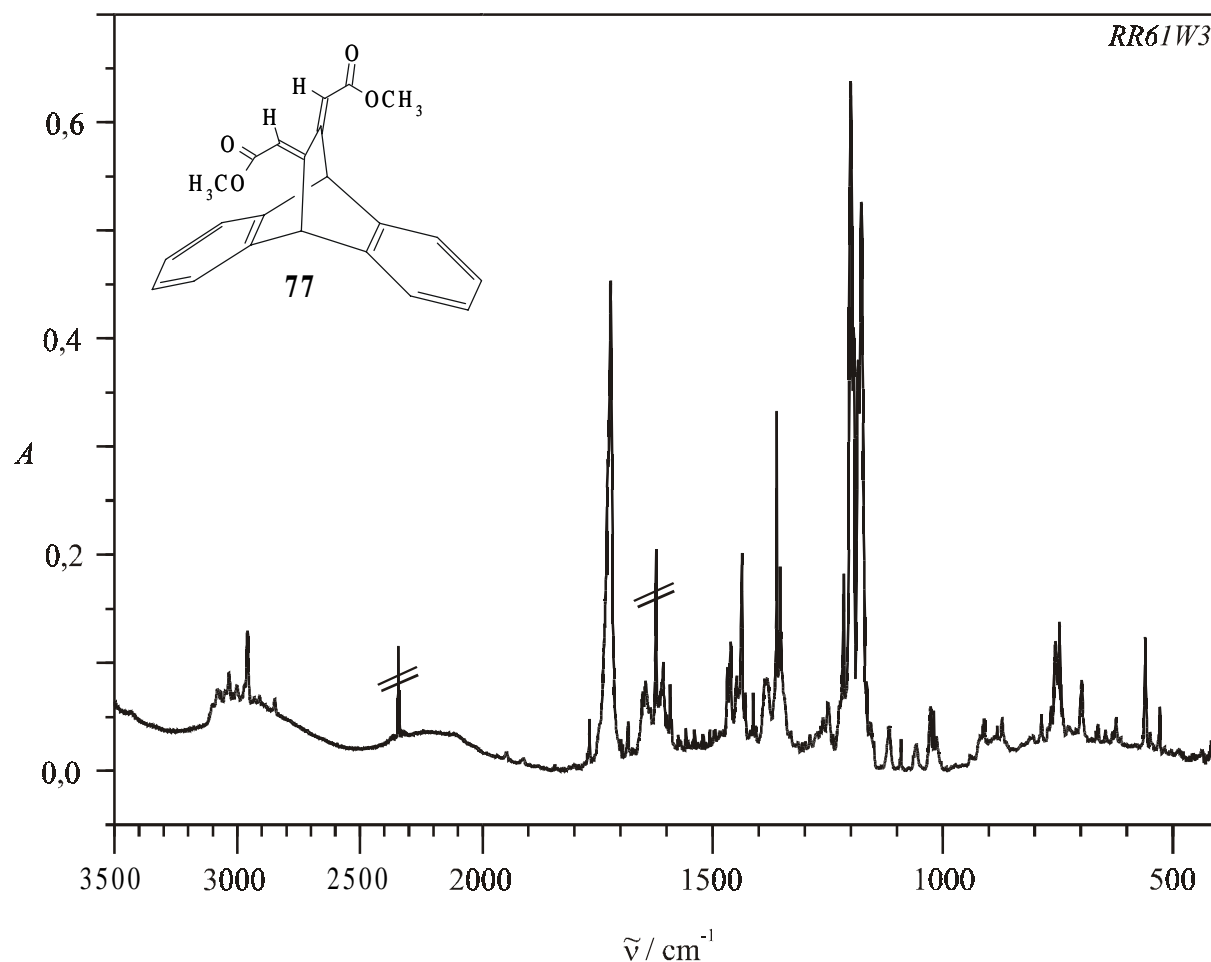


Abb. 18. IR-Spektrum von Dimethylester **77** (Ar-Matrix, 10 K).

Die Bestrahlung des Dimethylesters **77** erfolgte nach Verdampfung der Substanz bei ca. 110 bis 120 °C und Codeponierung mit Argon auf einem gekühlten Matrixfenster (s. Abb. 18). Die Verwendung von Hoch- und Niederdrucklampen resultierte nicht in einer Abspaltung von Anthracen oder Methanol, auch gegenüber Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm erwies sich **77** als photostabil. In Analogie zum Dichlorid **76** führte Belichtung mit 254 nm-Licht zu einer langsamen Veränderung des Intensitätsverhältnisses der IR-Signale, die sich durch die erhöhte Photonendichte der 248 nm-Strahlung geringfügig beschleunigen ließ. Die Ausführung der Laser-Photolyse von in einer Xenon-Matrix isoliertem Ester **77** erfolgte in der Hoffnung, durch die andersartige Energieübertragung

(Absorption durch das Matrixmaterial) die Abspaltung von Anthracen zu induzieren. Es ergab sich jedoch lediglich eine höhere Geschwindigkeit der schon in Argon beobachteten Reaktion. Fragmentierungen ließen sich auch in diesem Fall nicht erreichen.

Die genannten Veränderungen im IR-Spektrum sind offenbar auf ähnliche Prozesse zurückzuführen wie bei der Photolyse des Dichlorids **76** (Isomerisierung an der Doppelbindung und Rotationen, vgl. Kap. 3.4.1.1). Da Molekül **77** im Vergleich zu **76** zusätzliche innere Rotationsfreiheitsgrade besitzt (Drehung um die CO-Einfachbindungen), wurde auf eine Berechnung der vermutlich in großer Zahl vorliegenden Rotamere verzichtet.

3.4.2.2 Pyrolyse von **77**

Die thermische Zersetzung des Dimethylesters **77** wurde bei Temperaturen zwischen 500 und 1050 °C untersucht. Die nach Matrixisolierung in Argon gemessenen IR-Spektren der Pyrolyse-Produkte waren erheblich komplexer als im Fall des Dichlorids **76** (s. Abb. 19). Bei der unteren angegebenen Pyrolyse-Temperatur war nur ein geringer Umsatz des Dimethylesters **77** zu beobachten, auch am oberen Rand des mit dem eingesetzten Pyrolyse-Ofen erreichbaren Temperaturbereichs konnten noch Eduktmoleküle die Heizzone unzersetzt passieren. Eine Erhöhung des Anteils der Spaltungsprodukte ließ sich durch Einbringen von Quarzwolle in das Pyrolyserohr erreichen, da die Kontaktzeit in diesem Fall länger war. Im Matrix-IR-Spektrum des Pyrolysats sind die Banden von Anthracen (**78**) und von nicht umgesetztem Dimethylester **77** deutlich zu sehen, die intensivste Absorption von Methanol tritt dagegen nur schwach in Erscheinung. Weiterhin war eine große Menge an CO₂ zu registrieren, offenbar ist zusätzlich eine Decarboxylierung des Esters eingetreten. Die CO₂-Abspaltung könnte mit einer Eliminierung von Methan einhergehen, dessen intensivstes Signal gleichfalls im Spektrum auftritt. Eine Absorption, die sich C₄ zuschreiben ließe, war bei dieser Versuchsreihe jedoch nicht zu beobachten.* Im Kumulenenbereich oberhalb von 2100 cm⁻¹ befindet sich – neben der sehr intensiven CO-Absorption – eine starke, breite Bande mit Spitzen bei 2276,1 und 2279,9 cm⁻¹ sowie zwei kleine Signale bei 2193,7 und 2213,4 cm⁻¹. Eine Schulter in der genannten breiten Absorption bei ca. 2240 cm⁻¹ zeigte zudem die Entstehung von wenig C₃O (**9**) an.

* Das Signal bei 1556 cm⁻¹ zeigt eine zu große Abweichung vom Literaturwert.

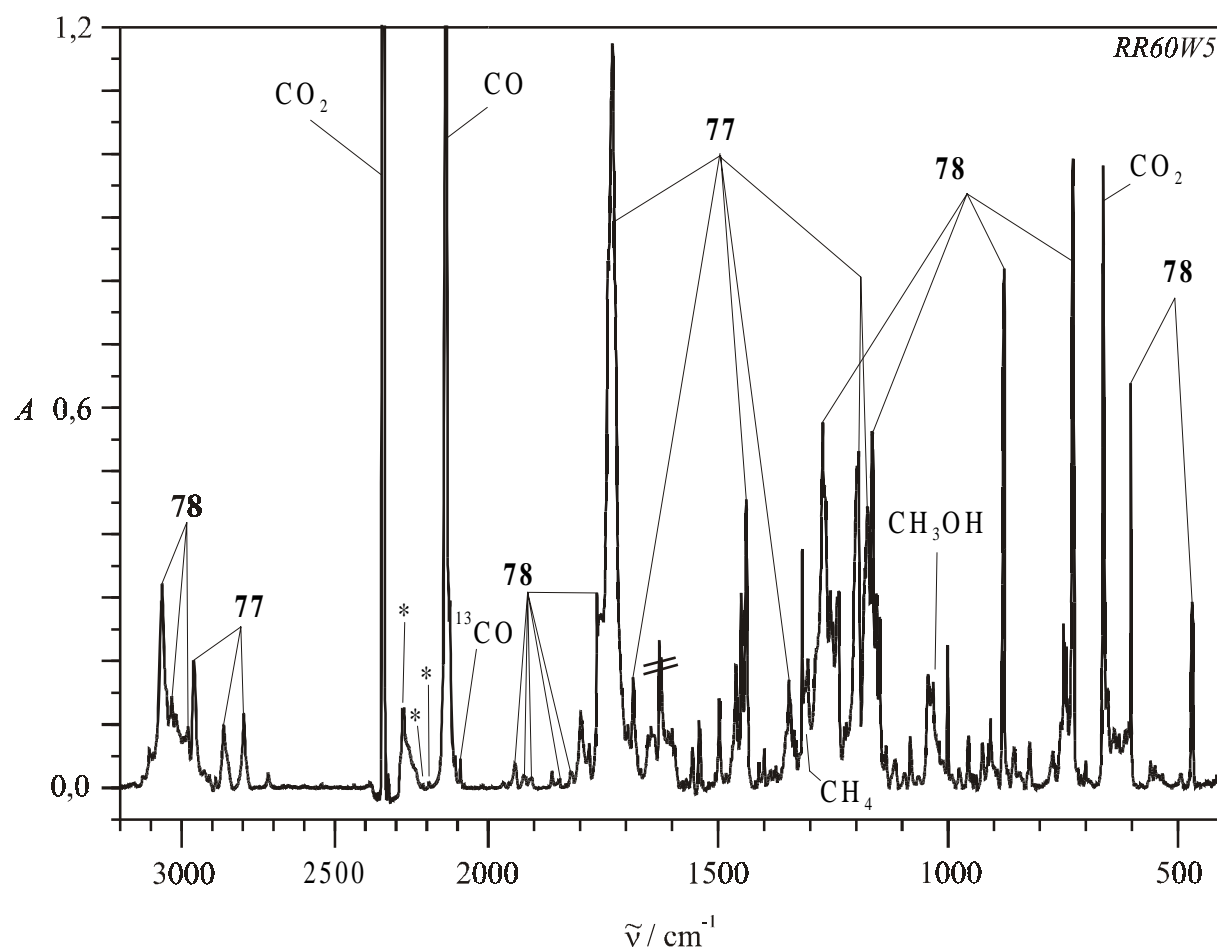
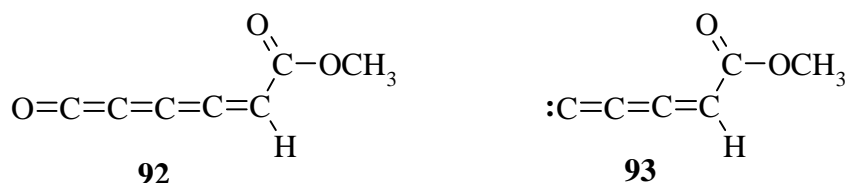


Abb. 19. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum nach der Pyrolyse von Dimethylester **77** bei 1050 °C (Ar-Matrix, 10 K). Nicht alle Signale von Anthracen (**78**) und Edukt (**77**) sind markiert. *: Nicht eindeutig zuzuordnende Absorptionen, s. Text.

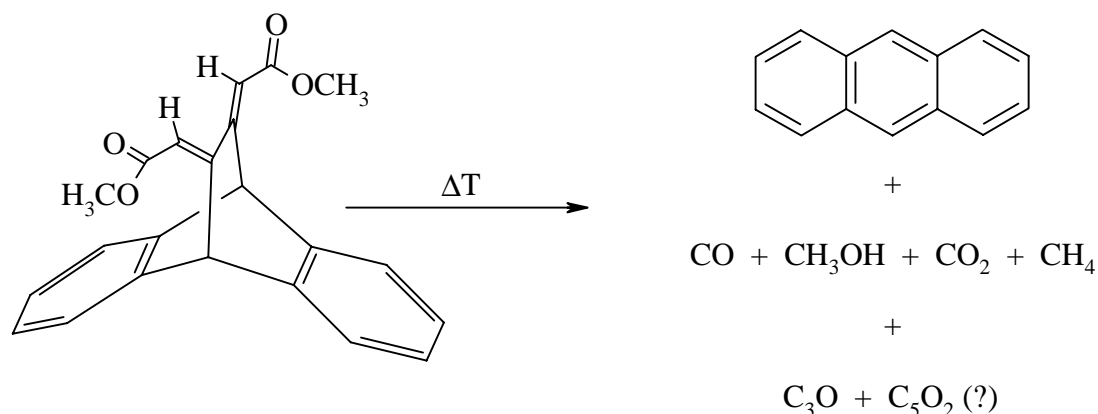
Bestrahlung der nach der Pyrolyse erhaltenen Matrix ergab mit keiner der zur Verfügung stehenden Wellenlängen Veränderungen im IR-Spektrum. Daher ist davon auszugehen, daß bei der thermischen Spaltung von Dimethylester **77** kein C_6O_2 (**79**) entstanden ist. Ob die breite Absorption mit der Spitze bei 2276 cm^{-1} eventuell der intensivsten Schwingung ν_1 des Monoxids C_5O (**80**) zuzuordnen ist, läßt sich in Ermangelung einer Photoreaktion nicht bestimmen. Möglicherweise könnte die beobachtete kleine Bande bei 2194 cm^{-1} von einer der nächstintensiveren Schwingungen des C_5O herrühren.

Das Signal bei 2213 cm^{-1} deutet wiederum auf die überraschende Entstehung des stabilen Dioxids C_5O_2 (**12**) hin, es könnte jedoch auch auf eine dem Carbonsäurechlorid **89** analoge Verbindung zurückzuführen sein: Für den Hexatetraenon-carbonsäuremethylester **92** wird eine intensivste IR-Absorption bei 2260 cm^{-1} vorhergesagt (BLYP/6-31G*).



Da im Matrix-IR-Spektrum der Pyrolysen mehrere z. T. intensive Banden auftraten, die sich keinem der bisher erwähnten Moleküle zuweisen ließen, wurden auch zu diesen Experimenten weitere denkbare Zwischenprodukte einer unvollständigen thermischen Fragmentierung des Dimethylesters **77** berechnet. Der Pentatrienyliden-methylester **93** weist eine vorhergesagte intensivste IR-Absorption bei 2116 cm⁻¹ auf und könnte somit dem Signal bei 2106,8 cm⁻¹ zuzuordnen sein. Die anderen zur Pyrolyse der Chlorverbindung **76** analogen Verbindungen besitzen in ihrem vorhergesagten IR-Spektrum eine oder mehrere intensive Banden im Bereich von 1000 bis 1300 cm⁻¹ (vgl. Kap. E 3). Besonders in diesem Abschnitt ist das experimentelle Spektrum jedoch sehr kompliziert, mit mehreren sich teilweise überlagernden Signalen von Anthracen, Edukt und nicht zugeordneten Banden. Somit ist eine genauere Charakterisierung der Pyrolyse-Produkte nicht zugänglich.

Die identifizierten bei der Pyrolyse von Dimethylester **77** entstehenden Verbindungen sind in folgendem Schema nochmals zusammengestellt:



3.5 Resümee

Die potentiellen Vorläufermoleküle für C₆O₂ (**79**) oder C₅O (**80**), das Dicarbonsäurechlorid **76** und der Dimethylester **77**, erwiesen sich allem Anschein nach als ungeeignet für die pyrolytische Erzeugung des bisher unbekannten Dioxids. Nur bei der thermischen Zersetzung der erstgenannten Verbindung fand sich ein sehr schwacher Hinweis auf **79**. Ob einige der beobachteten Banden im Kumulenbereich auf das IR-spektroskopisch noch nicht

charakterisierte Monoxid C_5O (**80**) zurückzuführen sind, ließ sich aufgrund der vorliegenden Daten nicht endgültig klären.

Die Pyrolyse der Halogenverbindung **76** verlief dabei nahezu vollständig. Die Produkte waren neben dem erwarteten Anthracen und HCl die Kohlenmonoxide CO (**2**) und C_3O (**9**), beide z. T. mit HCl-Molekülen komplexiert. Die Verbindungen **2** und **9** sind mögliche Zerfallsprodukte von intermediär gebildetem C_6O_2 , das die hohen Temperaturen in der Gasphase offenbar nicht überlebte. Die Entstehung von C_5O_2 (**12**) und C_4 (**81**) bei diesen Experimenten ist wahrscheinlich.

Im Gegensatz dazu war der Dimethylester **77** auch gegenüber hohen Pyrolyse-Temperaturen teilweise stabil. Die thermische Zersetzung von **77** lieferte ebenfalls Anthracen, CO und in untergeordnetem Maße Methanol. Weitere Fragmentierungsreaktionen des Moleküls führten offenbar zu CO_2 und Methan. Zu einem geringen Teil bildeten sich auch hier die Kumulene C_3O und C_5O_2 .

Photochemisch war bei den verwendeten Vorläufermolekülen keine Spaltungsreaktion zu erreichen. Die vorhandenen aromatischen π -Systeme absorbierten offenbar die eingestrahlte Energie ohne Auslösen einer Fragmentierung.

4 Dicyancarben und seine Isomere

4.1 Vorbemerkungen

4.1.1 Bisherige Arbeiten zu Dicyancarben C₃N₂

4.1.1.1 Experimentelle Studien

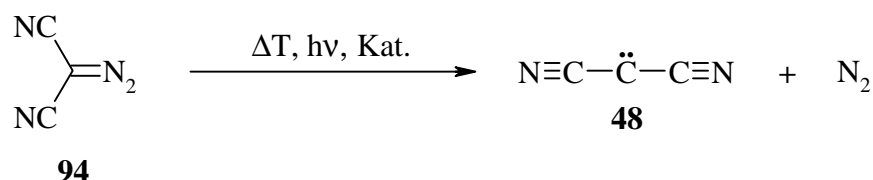
Wie viele andere Carbene zog auch Dicyancarben nach seinem ersten Nachweis das Interesse zahlreicher Forscher auf sich. Am Beginn der experimentellen Arbeiten zu dieser Verbindung steht eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1965: Wasserman *et al.* bestrahlten Dicyandiazomethan (**94**) in verschiedenen organischen Matrices mit dem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe und nahmen das ESR-Spektrum des Reaktionsprodukts auf.^[113] Die Ergebnisse deuteten auf den Triplettzustand des Carbens hin und ließen je nach verwendetem Matrixmaterial auf eine lineare oder auch leicht gewinkelte Struktur des Moleküls schließen (max. 10 bis 15° Abweichung von der Linearität). Einen weiteren ESR-spektroskopischen Hinweis auf den Triplettzustand von photolytisch erzeugtem Dicyancarben erhielten Forrester und Sadd nach dessen Reaktion mit NO.^[144]

Die erste Matrix-IR-Studie zu Dicyancarben erschien im Jahr 1969: Smith und Leroi photolysierten Dicyandiazomethan (**94**) u. a. in einer Argon-Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 350$ nm und beobachteten zahlreiche neue Infrarotbanden nebst einer intensiven violett-roten Färbung der Matrix.^[145] Beim Tempern der Matrix auf 45 K verschwanden vier dieser Banden, davon wurde eine dem CN-Radikal zugeordnet. Die restlichen Signale bei 1756, 1158 und 392 cm⁻¹ schrieben die Autoren Dicyancarben zu, wobei sie die beobachteten Banden mit aus Kraftfeldrechnungen erhaltenen Werten verglichen (1793, 1140 und 393 cm⁻¹). Als Modelle für diese Rechnungen dienten die linearen Moleküle C₃S₂ und C₃O₂.

1994 wiederholten Dunkin und McCluskey die Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) in einer Ar-Matrix mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 200$ nm und $\lambda = 255$ nm, um aus dem resultierenden Carben durch Reaktion mit O₂ das entsprechende Carbonyl-*O*-Oxid zu erhalten.^[146] Dabei stellten sie Unterschiede zu dem von Smith und Leroi aufgenommenen Matrix-IR-Spektrum von Dicyancarben fest und ordneten der reaktiven Spezies Signale bei 1916, 1826 und 1756 cm⁻¹ zu. Außerdem beobachteten sie ein kompliziert aufgespaltenes Matrix-UV-Spektrum des Photolyseprodukts im Bereich zwischen 285 und 360 nm sowie weitere

Absorptionen bei 377 und 470 nm. Alle diese Signale führten die Autoren ebenfalls auf Dicyancarben zurück.

Auch die Thermolyse von Dicyandiazomethan (**94**) liefert als primäres Reaktionsprodukt Dicyancarben (**48**). Die Reaktivität des auf diese Weise erzeugten Carbens war bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Ciganek beobachtete das Verhalten des reaktiven Teilchens gegenüber gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und erhielt so u. a. einen ersten Zugang zu einfachen Norcaradien-Derivaten.^[147-149] Diese und folgende Studien wiesen darauf hin, daß thermisch erzeugtes Dicyancarben zunächst im Singulett-Zustand entsteht und die für diese Spezies typischen Insertions- und stereospezifischen Additionsreaktionen zeigt. Unter Bedingungen, die eine Stoßdesaktivierung und einen Singulett-Triplett-Übergang des anfänglich gebildeten Carbens erlauben, erhält man dagegen die gleiche Produktverteilung wie bei der photolytischen Erzeugung von Dicyancarben.^[150,151] In einigen Arbeiten fand das reaktive Carben darüber hinaus präparative Anwendung, wobei stets die bereits genannte Zersetzung von Dicyandiazomethan zum Einsatz kam.^[152-155] Auch durch einen Cobalt-Katalysator läßt sich die Stickstoff-Abspaltung aus der Diazoverbindung **94** auslösen.^[156] Ein direkter Nachweis von Dicyancarben erfolgte bei keiner der genannten Synthesen.



Einen anderen experimentellen Zugang zu Dicyancarben (**48**) fanden Duty und Pepich im Jahre 1980.^[157] Diese Autoren unterwarfen Dichlormalonsäuredinitril einer polarographischen Reduktion und fingen das entstandene Carben mit 2,3-Dimethyl-2-buten ab. Schon früher gab es Spekulationen über das Auftreten von Dicyancarben bei der α -Eliminierung von Brom aus Dibrommalonsäuredinitril^[158] oder bei der α -Dehydrobromierung der entsprechenden Monobromverbindung.^[159] Ferner postulierten Gano und Rowan Dicyancarben (**48**) als Zwischenprodukt bei der Photolyse von Dicyanketen.^[160]

4.1.1.2 Theoretische Studien

Die in der Literatur vorhandenen Berechnungen zum Dicyancarben beschäftigen sich nahezu ausschließlich mit der Molekülgeometrie und dem Energieunterschied zwischen den tiefsten Triplett- und Singulettzuständen. Der schon experimentell nachgewiesene Triplett-

Grundzustand des Moleküls wird dabei auch von der Theorie ohne Ausnahme vorhergesagt. Verschiedene Autoren geben die Größe des Singulett-Triplett-Gaps (ΔE_{S-T}) zwischen 14 und 18 kcal/mol an (MNDO, SCF).^[161-163] Houk *et al.* erhalten dagegen nach HF/STO-3G-Rechnungen einen Wert von 79,5 kcal/mol.^[164] Die ermittelte Geometrie des Triplett-Carbens ist in den meisten Fällen linear,^[163-166] nur Lucchese und Schaefer berechnen als Minimum eine C_{2v} -Struktur mit einem Winkel am Carben-Zentrum von $132,5^\circ$.^[161] Im Gegensatz dazu weist das Singulett-Dicyancarben nach den meisten Arbeiten eine gewinkelte Struktur auf.^[161,162,164] Darüber hinaus enthalten die genannten Publikationen nur wenige andere Daten wie z. B. das Dipolmoment des Moleküls.^[161] Die Kraftfeldrechnung in der Arbeit von Smith und Leroi^[145] ist die einzige Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Dicyancarben in der Literatur.

4.1.2 Motivation

Die o. g. Matrix-IR-Studien zu Dicyancarben stehen trotz ähnlicher Erzeugung des Carbens teilweise im Widerspruch zueinander. Ein Vergleich der beobachteten IR-Signale mit aus *ab initio*-Berechnungen erhaltenen Schwingungsfrequenzen (s. Kap. 4.2.1) ergab, daß beide genannten experimentellen Arbeiten keine befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage aufweisen. Zudem zeigte eine vor kurzem erschienene Publikation von Maier *et al.*, daß matrixisoliertes Cyancarben, HCCN, photochemische Isomerisierungsreaktionen eingeht,^[167] deren Prinzip auch auf das dicyansubstituierte Analogon übertragbar sein könnte. Diese Umstände ließen es lohnenswert erscheinen, die durch Deazotierung von Dicyandiazomethan entstehende Spezies nochmals einer Matrixisolationsstudie zu unterziehen.

4.2 Dicyancarben

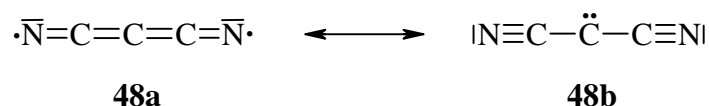
4.2.1 Theoretische Betrachtungen I

Auch mit modernen *ab initio*-Verfahren bestätigt sich die Vorhersage des Triplett-Grundzustands von Dicyancarben (**48**) mit linearer Geometrie ($^3\Sigma_g^-$). Nach B3LYP/6-311+G* beträgt der Energieunterschied zu der linearen Singulett-Spezies $\Delta E_{S-T} = 8,2$ kcal/mol. Wie in den voranstehenden Kapiteln zu C_2OS , C_2S und C_6O_2 deuten die Ergebnisse auch bei C_3N_2 darauf hin, daß das Singulett-Carben als lineares Diradikal vorliegt, was seine Ähnlichkeit mit den genannten heterokumulenen Systemen unterstreicht. Farras *et al.* kommen in ihrer

Studie über Substituenteneffekte an Carbenen zu dem gleichen Ergebnis und sagen für Carbene mit starken π -Akzeptoren generell eine diradikalische Konfiguration ($^1\Delta_g$ bei linearem C_3N_2) für den energetisch günstigsten Singulett-Zustand (S_1) voraus.^[163]

Die Anwendung von RB3LYP auf das Singulett-Dicyancarben führt zu einer C_{2v} -Struktur mit $E_{\text{rel}} = 18,2$ kcal/mol (Winkel am Carben-Zentrum: $124,6^\circ$), die jedoch eine Instabilität in der Wellenfunktion aufweist. Diese Struktur ist mit der gängigen Vorstellung über ein Singulett-Carben vereinbar, in der das Elektronenpaar am Kohlenstoff ein σ -artiges Orbital besetzt und sich senkrecht dazu ein leeres p-Orbital befindet (1A_1 -Konfiguration).

Die zur Einschätzung von ΔE_{S-T} bei den voranstehenden O/S-Heterokumulenen gut geeigneten CAS-Rechnungen erwiesen sich bei der Singulett-Spezies von Dicyancarben als problematisch, da weder die gewinkelte noch die lineare Form ein Minimum ergab. Der o. g. Wert für das Singulett-Triplett-Gap dürfte in Analogie zu den Ergebnissen bei C_2OS und C_2S etwas zu niedrig liegen.



Die CC-Bindungslänge in beiden elektronischen Zuständen von Dicyancarben (**48**) liegt im Bereich einer Doppelbindung (vgl. Tab. 17). Die Spindichte beim Triplett-Molekül ist am zentralen C-Atom erwartungsgemäß am größten, an den Stickstoffatomen befindet sich zusammengekommen jedoch genau so viel Spindichte. Diese Ergebnisse weisen auf einen nicht unerheblichen Beitrag der diradikalischen Kumulenstruktur **48a** hin.

Die berechneten IR-Absorptionen von Triplett- und Singulett-Dicyancarben sind in Tab. 17 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den von Smith und Leroi^[145] sowie Dunkin und McCluskey^[146] angegebenen experimentellen Werten zeigt keine befriedigende Übereinstimmung. Einzig die intensivste Valenzschwingung ν_3 scheint von beiden Arbeitsgruppen beobachtet worden zu sein.

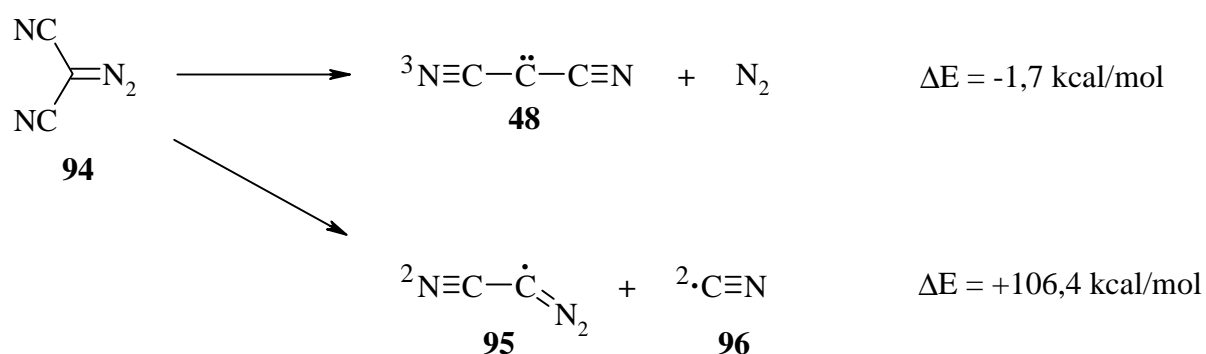
Im Gegensatz zu den leicht unterschiedlichen IR-Signalen ähneln sich die berechneten UV-Absorptionen beider Konfigurationen nach TD-B3LYP sehr stark (s. Tab. 18). Das von Dunkin und McCluskey beobachtete UV-Spektrum stimmt qualitativ mit der Vorhersage für **T- und S-48** überein.

Tab. 17. Berechnete IR-Absorptionen (B3LYP/6-311+G*; in cm^{-1} , absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und Bindungslängen (in Å) von Triplett- und Singulett-Dicyancarben, C_3N_2 (**48**).

Schwingung	Rasse ^[a]	T-48	S-48
ν_1	σ_g	2023,4 (0)	2062,9 (0)
ν_3	σ_u	1792,3 (70,0)	1849,7 (41,1)
ν_4	σ_u	1585,4 (7,2)	1593,3 (7,5)
ν_2	σ_g	738,0 (0)	743,4 (0)
ν_6	π_u	468,1 (11,2)	478,2 (11,8)
ν_5	π_g	442,2 (0)	445,1 (0)
ν_7	π_u	118,5 (20,2)	121,6 (20,0)
$r_{\text{C-C}}$		1,3118	1,3106
$r_{\text{C-N}}$		1,1857	1,1848

^[a] Alle Schwingungen der Rasse π sind zweifach entartet.**Tab. 18.** Berechnete UV-Übergänge [nm] von Triplett- und Singulett-Dicyancarben, C_3N_2 (**48**) (Werte nach CIS//B3LYP und TD-B3LYP, Basissatz jeweils 6-311+G*). Oszillatorstärken in Klammern.

	CIS//B3LYP		TD-B3LYP	
T-48	193,3 (0,2534)	194,2 (0,0342)	264,9 (0,0014)	303,5 (0,0094)
S-48	188,9 (0,0241)	230,9 (0,1536)	265,9 (0,0012)	308,4 (0,0079)



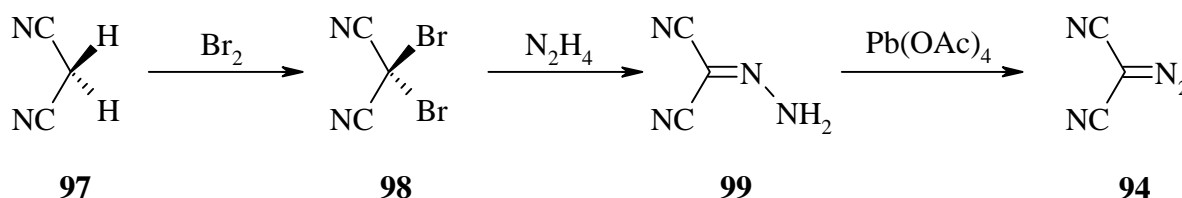
Die beabsichtigte Stickstoffabsplattung aus **94** verläuft mit $\Delta E = -1,7 \text{ kcal/mol}$ (B3LYP/6-311+G*) nur sehr schwach exergonisch, was nicht im Einklang mit dem brisanten Verhalten der Verbindung steht. Die alternative Spaltungsreaktion des Diazomethans **94** in ein Cyandiazomethyl- (**95**) und ein CN-Radikal (**96**) ist mit $\Delta E = +106,4 \text{ kcal/mol}$ deutlich end-

ergonisch und somit nicht zu erwarten. Eine vergleichbare Reaktion, die zu einem OCCN-Radikal führte, wurde kürzlich bei der Laser-Photolyse von Carbonylcyanid beobachtet.^[168]

4.2.2 Synthese von Dicyandiazomethan

Wie bereits in Kap. 4.1.1.1 beschrieben, ist der am häufigsten verwendete Zugang zu Dicyancarben (**48**) die thermische oder photochemische Spaltung von Dicyandiazomethan (**94**). Trotz der explosiven Natur der Diazoverbindung sollte dieser Weg auch in der vorliegenden Arbeit beschritten werden.

Ausgangspunkt der Synthese der Diazoverbindung **94** war Malonsäuredinitril (**97**), das nach einer Vorschrift von Torssell und Dahlqvist bromiert wurde.^[169] Die Umsetzung von **98** mit wasserfreiem Hydrazin bei -78 °C lieferte nach Ciganek das Carbonylcyanidhydrazon **99** in moderaten Ausbeuten.^[170] Die direkte Umsetzung von Carbonylcyanid mit Hydrazin ist nicht möglich, da in diesem Fall die Bildung eines Säurehydrazids bevorzugt abläuft.* Das Hydrazon **99** ließ sich durch Oxidation mit Blei(IV)-acetat wiederum in Anlehnung an Ciganeks Vorschrift zur gewünschten Diazoverbindung **94** umsetzen.^[170]



Dabei fiel die Substanz am Ende der Aufarbeitung in etherischer Lösung an, die bei -20 °C mehrere Wochen unter langsamer Zersetzung haltbar war. Auf eine Isolierung der Diazoverbindung wurde aufgrund ihrer brisanten Natur im festen Zustand verzichtet. Zur Durchführung der Matrix-Experimente dampfte man jeweils 5 bis 10 ml der Lösung in einem Schliffreagenzglas, das direkt an die Matrixapparatur angeschlossen werden konnte, im Vakuum bei Raumtemperatur ein.

* Außerdem ist dieser Syntheseweg aufgrund der explosiven Reaktion der Carbonylverbindung mit Wasser unter Bildung von CO_2 und HCN sehr gefährlich (zitiert in ^[146]).

4.2.3 Matrix-Experimente mit Dicyandiazomethan

4.2.3.1 Photolysen in Ar

Dicyandiazomethan (**94**) besitzt bei normalen Temperaturen einen ausreichend hohen Dampfdruck, um eine Codeponierung mit dem Matrixbildner zu ermöglichen. Zum Zwecke der besseren Isolierung der einzelnen Moleküle im Matrixgitter wurde die Substanz beim Aufdampfen auf -5 bis 0 °C gekühlt.

Bestrahlte man eine auf diese Weise erhaltene Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 385$ nm oder auch mit $\lambda = 185$ nm, verschwanden die Banden der Diazoverbindung vollständig im Verlauf mehrerer Stunden. Kürzere Reaktionszeiten waren durch Verwendung von 193 nm (Laser) zu erzielen. Im Verlauf der Bestrahlung erschienen mehrere neue IR-Banden im Spektrum (s. Abb. 20), die in Tab. 19 zusammen mit den berechneten Absorptionen von Dicyancarben wiedergegeben sind.

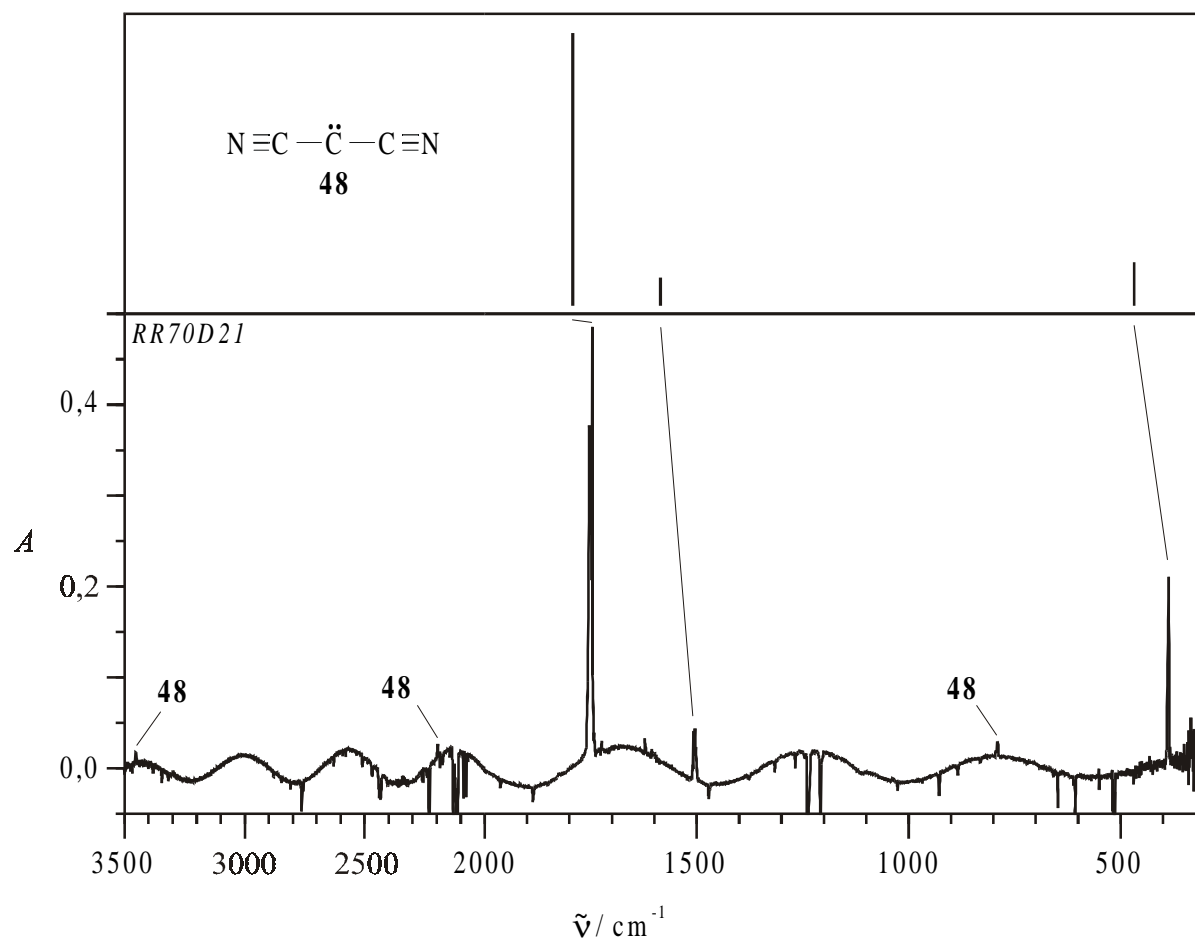
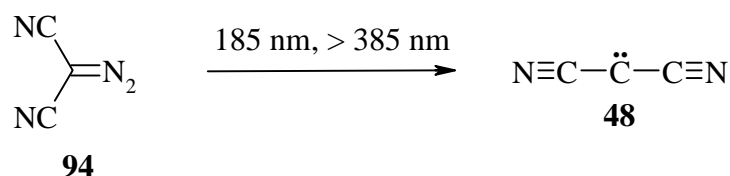


Abb. 20. Unten: Differenz-IR-Spektrum nach Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) mit $\lambda > 385$ nm (Ar-Matrix, 10 K). Abgebildet sind nur die Produktsignale. Oben: Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G*) von Dicyancarben (**T-48**).



Alle im Spektrum erkennbaren Signale lassen sich in Verbindung mit der theoretischen Vorhersage Dicyancarben (**48**) zuordnen, wobei die Übereinstimmung für das Triplett-Molekül besser ist als für das Singulett. Drei der erwarteten vier infrarotaktiven Grundschrwingungen des Moleküls sind direkt beobachtbar, die fehlende liegt im nicht beobachteten fernen IR-Bereich. Eine ganze Anzahl an Kombinationstönen ermöglicht eine Berechnung der Lagen der nicht sichtbaren Schwingungsbanden, so daß letztlich alle sieben Fundamental-Schwingungen des Moleküls zu ermitteln sind. Die Banden bei 1747,5 und 387,2 cm⁻¹ entsprechen offenbar den schon von Smith und Leroi beobachteten Signalen bei 1756 und 392 cm⁻¹. Die von diesen Autoren ebenfalls dem Dicyancarben zugeordnete Absorption bei 1158 cm⁻¹ taucht dagegen nicht im Spektrum auf, was im Einklang mit der *ab initio*-Vorhersage steht.* Eine weitere Bestätigung für die lineare Struktur des Dicyancarbens mit der Punktgruppe $D_{\infty h}$ ist das Fehlen von Obertönen im Spektrum, da diese aufgrund der Symmetrieregeln verboten sind. Ein zusätzliches Signal bei 1724,7 cm⁻¹ stellt die intensivste Absorption des Isotopomers N¹³CCCN dar, wie man leicht durch Vergleich von berechneter und beobachteter Bandenverschiebung ermitteln kann ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 24,1 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}} = 22,9 \text{ cm}^{-1}$).†

Die IR-Banden in den erhaltenen Spektren waren allesamt verbreitert oder – besonders im Falle von ν_3 – aufgespalten. Matrixeffekte schienen hier nur eine geringe Rolle zu spielen, da sich beim Tempern der Matrix auf ca. 30 K keine wesentlichen Änderungen in den Intensitätsverhältnissen ergaben. Möglicherweise übt das bei der Photolyse abgespaltene Stickstoff-Molekül einen gewissen Einfluß auf das Dicyancarben aus und ist somit für die beobachteten Signalaufspaltungen im IR-Spektrum verantwortlich (s. a. nächstes Kap.).

Ein Wiedereinfang des N₂-Moleküls, also die Rückreaktion des Dicyancarbens (**48**) zur Diazoverbindung **94**, ließ sich mit keiner der zur Verfügung stehenden Lichtwellenlängen auslösen. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten von Diazomethan, CH₂N₂. Nach der Photolyse fängt das hieraus entstandene Methylen :CH₂ den im gleichen Matrixkäfig befind-

* Die von Smith und Leroi vorgenommene Übertragung der Kraftkonstanten von C₃S₂ auf C₃N₂ führt somit offensichtlich zu falschen Ergebnissen.

† Für das zweite mögliche Isotopomer NC¹³CCN erhält man eine theoretische Verschiebung von 6,4 cm⁻¹ für ν_3 .

lichen Stickstoff leicht wieder ein.^[171,172] Auch andere Carbene, die aus einer Photospaltung von Diazoverbindungen resultieren, zeigen diese Rückreaktion.^[173]

Hinweise auf die Bildung von CN-Radikalen, die Smith und Leroi bei ihren Versuchen nachweisen konnten,^[145] gab es bei den Versuchen nicht.

Tab. 19. Berechnete Schwingungsspektren von Dicyancarben (**48**) (Triplett und Singulett, B3LYP/6-311+G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen^[a] (Ar-Matrix, 10 K) nach der Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) mit $\lambda > 385$ nm. Relative Intensitäten in Klammern.

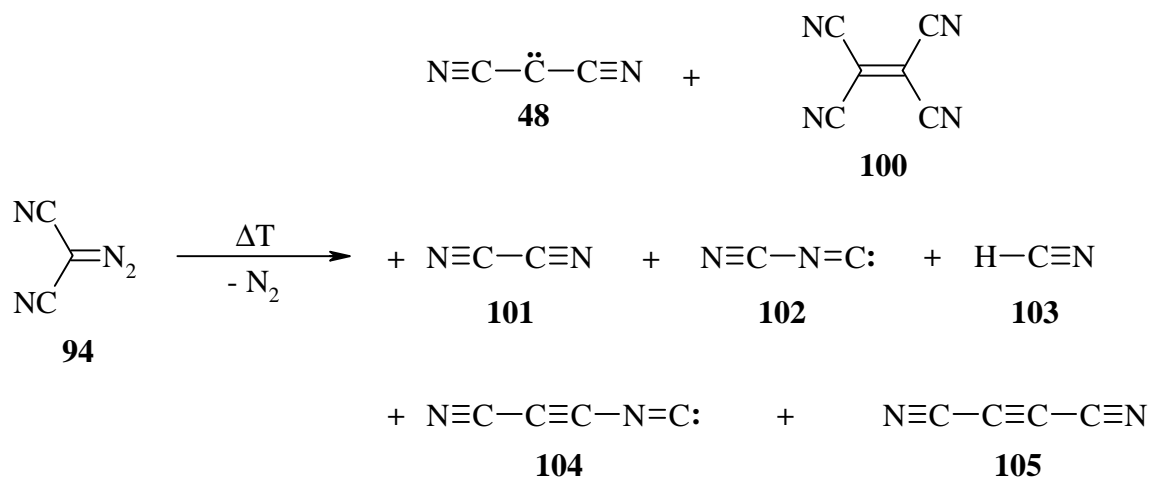
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., T}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber., S}} [\text{cm}^{-1}]$
$\nu_1 + \nu_4$		3453,7 (0,4)		
$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$		2567,9 (0,05)		
$\nu_2 + \nu_3$		2445,4 (-)		
$\nu_2 + \nu_4$		2196,9 (1,1)		
ν_1	σ_g	(ca. 1945) ^[b]	2023,4 (0)	2062,9 (0)
ν_3	σ_u	1747,6 ^[c] (100)	1792,3 (100)	1849,7 (100)
ν_4	σ_u	1508,1 (9,7)	1585,4 (10)	1593,3 (18)
$\nu_2 + \nu_7$		790,7 (2,5)		
ν_2	σ_g	(ca. 689) ^[b]	738,0 (0)	743,4 (0)
ν_6	$\pi_u^{[d]}$	387,2 (18,2)	468,1 (16)	478,2 (29)
ν_5	$\pi_g^{[d]}$	(ca. 373) ^[b]	442,2 (0)	445,1 (0)
ν_7	$\pi_u^{[d]}$	(ca. 102) ^[b]	118,5 (29)	121,6 (49)

^[a] Bei aufgespaltenen Banden ist der intensivste Signalteil angegeben. ^[b] Aus Kombinationsbanden berechnet. ^[c] Bande von N¹³CCCN bei 1724,7 cm⁻¹. ^[d] Zweifach entartet.

4.2.3.2 Pyrolysen und Photolysen in anderen Matrixmaterialien

Die Pyrolyse von Dicyandiazomethan (**94**) wurde bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C untersucht. Im Matrix-IR-Spektrum der mit Argon cokondensierten Produkte (s. Abb. 21) sind die im vorigen Abschnitt beschriebenen Signale von Dicyancarben (**48**) sichtbar. Neben unzersetztem Edukt lassen sich darüber hinaus durch Vergleich mit Literaturdaten sechs weitere Verbindungen identifizieren. Tetracyanethylen (**100**)^[174] muß offensichtlich durch Dimerisierung von **48** in der Gasphase entstanden sein. Weiterhin sind die Signale von Dicyan (**101**), Cyanisocyan (**102**)^[101] sowie HCN (**103**) erkennbar. Mindestens **103** zeigt die

zwischenzeitliche Bildung von CN-Radikalen an, die sich durch H-Abstraktion von in der Gasphase vorhandenen Wassermolekülen stabilisierten. Die Radikale selbst waren im Pyrolysat nicht nachzuweisen. Zwar gibt es eine Absorption bei 2044 cm^{-1} , deren Lage der des CN-Signals in Ar sehr ähnlich ist. Bei Bestrahlung mit $\lambda = 248\text{ nm}$ (Laser) wuchs dieses Signal jedoch zusammen mit zwei weiteren Banden an, die aufgrund der Lage und des Intensitätsverhältnisses eindeutig Cyanisocyanacetylen (**104**) zuzuordnen sind,^[108] das somit das fünfte Pyrolyse-Produkt ist. Bei dieser Belichtungsreaktion nahm eine Absorption bei 1155 cm^{-1} ab, die die zweitintensivste im IR-Spektrum von Dicyanacetylen (**105**) ist. Das stärkste Signal von **105**, aus dem das beobachtete Isonitril **104** offenbar hervorging, liegt unter der breiten Bande unbekannter Herkunft bei 2240 cm^{-1} verborgen.



Für die Entstehung der genannten Produkte gibt es zwei Reaktionswege: Nach der Dimerisierung von Dicyancarben (**48**) könnte an dem entstandenen Tetracyanethylen (**100**) eine thermische Eliminierung stattgefunden haben. Die dabei gebildeten Moleküle Dicyan (**101**) und Dicyanacetylen (**105**) wären dann teilweise zu den entsprechenden Isonitrilen **102** und **104** isomerisiert worden. Alle diese Spezies sind mögliche Quellen für CN-Radikale, die in der Matrix nur als HCN (**103**) nachweisbar waren. Die zweite Möglichkeit wäre eine Spaltung der CC-Bindung in Dicyancarben, wofür nach B3LYP/6-311+G* eine Energie von $130,3\text{ kcal/mol}$ aufzuwenden ist. Die entstehenden Bruchstücke CN und CCN könnten durch Rekombinations- und Isomerisierungsreaktionen ebenfalls zu den genannten Produkten führen. Da auch keine CCN- oder CNC-Radikale im Pyrolysat nachweisbar waren, bleibt der tatsächliche Mechanismus unklar.

Die zusätzlich im Spektrum vorhandenen intensiven Signale bei 2133 , 1461 und 1216 cm^{-1} sind auf mindestens zwei weitere Verbindungen zurückzuführen. Die Bestrahlung

der Matrix nach der Pyrolyse führte bei Verwendung von $\lambda = 313$ nm zum Verschwinden der Absorption bei 1461 cm^{-1} , wobei ein Signal bei 2036 cm^{-1} erschien. Dieser Vorgang ließ sich mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 193$ nm umkehren. Die anderen beiden Banden bei 2133 und 1216 cm^{-1} verloren bei Belichtung mit $\lambda = 248$ oder 193 nm (Laser) an Intensität, wobei die Absorption bei 2036 cm^{-1} zunächst anwuchs und im Verlauf der Reaktion wieder schwächer wurde. Außerdem erschienen drei schwache Banden mit charakteristischer Form bei 1906 , 1290 sowie 704 cm^{-1} .

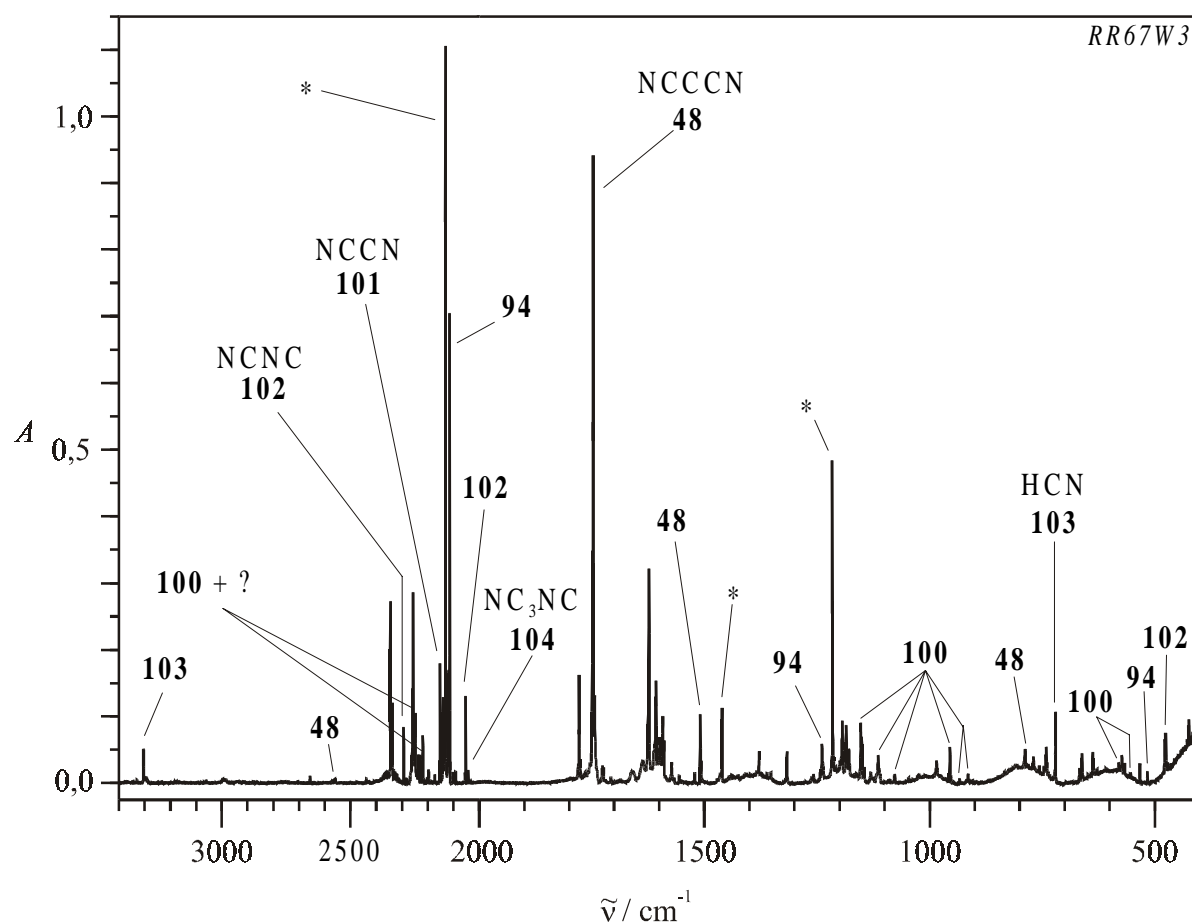


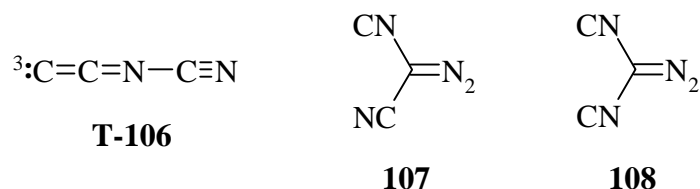
Abb. 21. IR-Spektrum nach der Pyrolyse von Dicyandiazomethan (**94**) bei 800 °C (Ar-Matrix, 10 K). *: Nicht eindeutig zuzuordnende Signale, s. Text.

Die Vielzahl der in der Gasphase vorhandenen Spezies erschwert eine Zuordnung der beobachteten Signale. Ausgehend von den oben postulierten radikalischen Zwischenstufen wurden verschiedene Rekombinationsprodukte in Betracht gezogen, deren IR-Absorptionen – soweit sie nicht bekannt waren – durch quantenmechanische Berechnungen ermittelt wurden. Das Signal bei 1461 cm^{-1} könnte hiernach der bei weitem intensivsten IR-Bande von Oxoethenyliden-cyanimin (**106**) (s. Kap. 4.3.1.2) zuzuordnen sein (berechnet: $1412,8\text{ cm}^{-1}$,

B3LYP/6-311+G*), das aus CCN- und CN-Radikalen entstanden sein kann. Das zu **106** isomere Isocyanimin (**S-119**) soll den Rechnungen zufolge seine intensivste Absorption bei 1900 cm^{-1} besitzen. Das entsprechende Triplett-Molekül **T-119** ist jedoch nur $1,7\text{ kcal/mol}$ energiereicher als das Singulett und könnte mit einem stärksten berechneten Signal bei 2078 cm^{-1} dem Photoprodukt von **106** entsprechen, das offenbar bei 2036 cm^{-1} absorbiert. Andere Rekombinationsprodukte zeigen keine Übereinstimmung mit den beobachteten Signalen.

Weiterhin waren Produkte von Folgereaktionen der reaktiven Carben-Spezies **48** mit sich selbst, mit **94** oder mit **100** in Erwägung zu ziehen. Keines von den IR-Spektren der in Kap. E 4 aufgeführten Additions- oder Insertionsprodukte von **48** läßt sich jedoch mit den beobachteten Signalen in Einklang bringen.

Die intensive Absorption bei 2133 cm^{-1} könnte letztlich auf eine intakte Diazo-Gruppierung in dem betreffenden Molekül hindeuten, das dann jedoch im Vergleich zu **94** sehr viel langsamer photochemisch N_2 abspaltete, ähnlich zu Diazomethan. Für die durch Isomerisierung einer bzw. beider CN-Gruppen aus **94** entstehenden C_3N_4 -Spezies Cyanisocycandiazomethan (**107**) und Diisocycandiazomethan (**108**) lassen sich IR-Spektren berechnen, deren intensivste Absorptionen bei schlechter Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse den Banden bei 2133 und 1216 cm^{-1} zuzuordnen sein könnten.*



Die hieraus durch N_2 -Abspaltung zu bildenden und bei der Photolyse mit $\lambda = 248\text{ nm}$ auch tatsächlich beobachteten Carbene **112** und **115** (vgl. Kap. 4.3.2) entstehen jedoch mit der gleichen Strahlung auch aus Dicyancarben (**48**). 193 nm -Licht isomerisiert beide Moleküle zu **48**, so daß bei Verwendung dieser Strahlung nach ihrer Bildung aus einer der obigen Isocycandiazoverbindungen eine gleichzeitige schnelle Photoreaktion zu Dicyancarben (**48**) ablaufen könnte. Aufgrund der eventuellen Überlagerung mehrerer Reaktionsabläufe ist demnach kein weiterer Aufschluß hinsichtlich der Bildung der Isocycandiazoverbindungen **107** oder **108** möglich.

* Möglicherweise rühren die beiden Absorptionen von zwei verschiedenen Verbindungen her, so daß nur die sehr intensive Diazobande von **107** oder **108** für eine Zuordnung zu der Absorption bei 2133 cm^{-1} in Frage käme, der Ursprung des Signals bei 1216 cm^{-1} bliebe dann völlig unklar.

Die Banden von Dicyancarben (**48**) bei den Pyrolyse-Experimenten entsprechen prinzipiell den bei der Photolyse erhaltenen. Sie sind jedoch sehr viel schärfer als nach photochemischer Erzeugung des Carbens. Aufgrund der Versuchsbedingungen muß man annehmen, daß das pyrolytisch generierte Dicyancarben in der Matrix vollständig isoliert vorlag. Im Gegensatz dazu befand sich nach der Photolyse noch das N₂-Molekül im gleichen Matrixkäfig. Die Lage der Valenzschwingung ν_3 von pyrolytisch erzeugtem **48** bei 1748,0 cm⁻¹ ist nahezu identisch mit dem intensivsten Teil der nach der Photolyse von **94** in Argon erhaltenen, aufgespaltenen Signalgruppe. Diese Absorption ist offenbar Dicyancarben-Molekülen zuzuordnen, von denen das N₂-Molekül so weit entfernt ist, daß keine Wechselwirkung mehr zwischen beiden Teilchen auftritt. Dagegen entspricht die bei den Photolysen zusätzlich beobachtbare breitere Bande bei 1753,5 cm⁻¹ vermutlich dem Fall, daß die beiden Teilchen im Matrixkäfig einen etwas engeren Verbund bilden und somit einen – wenn auch geringen – Einfluß aufeinander ausüben. Dieses Signal entstand nach der Pyrolyse durch Bestrahlung der Matrix zusätzlich zu der scharfen Absorption bei 1748,0 cm⁻¹, die Quelle hierfür lag in thermisch unzersetzt gebliebenem Dicyandiazomethan (**94**).

Die Photolyse der Diazoverbindung in einer Stickstoff-Matrix erhärtete obige Vermutung, da sich für ν_3 eine Signallage von 1752,5 cm⁻¹ bei wiederum sehr scharfen Banden ergab. Der erhaltene Wert entspricht demnach Dicyancarben, das ein oder mehrere N₂-Moleküle in seiner unmittelbaren Umgebung hat. In Xenon erhielt man einen weiteren Satz von Bandenlagen, wobei keine Aufspaltungen zu beobachten waren. Scheinbar ermöglichen die etwas größeren Matrixkäfige zwischen den Xe-Atomen einen größeren Abstand zwischen **48** und N₂. Auch in Xenon- oder Stickstoff-Matrizes war keine Rückreaktion des Carbens zur Diazoverbindung beobachtbar. Zum Vergleich sind in Tab. 20 die Absorptionsbanden von Dicyancarben (**48**) in den verschiedenen Matrixmaterialien und bei pyrolytischer Erzeugung zusammengestellt.

Um eine Aussage über die Natur und Stärke der Wechselwirkung von N₂ mit Triplett-Dicyancarben zu bekommen, wurden C₃N₂/N₂-Komplexe quantenmechanisch berechnet. Nach B3LYP/6-311+G* ergibt sich ein Energie-Minimum bei einem Abstand von $r_{C_2-N} = 3,82$ Å. Die Stabilisierungsenergie dieses nahezu T-förmigen* Komplexes mit C_{2v}-Symmetrie beträgt nur 0,08 kcal/mol gegenüber den freien Molekülen. Scheinbar zeigt das N₂-Molekül nur eine sehr geringe Neigung zur Komplexbildung mit einem einfach besetzten

* Durch das Stickstoff-Molekül wird die Entartung der Knickschwingungen des Dicyancarbens aufgehoben. Hieraus resultiert eine leichte Abweichung der Geometrie der NCCCN-Einheit von der Linearität von ca. 0,05°.

π -Orbital am Carben-Kohlenstoff. Die Lage von ν_3 ist im Komplex nach der Rechnung um $1,9\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit der experimentellen Differenz von $5,9\text{ cm}^{-1}$, so daß allenfalls eine qualitative Übereinstimmung vorliegt. Scheinbar läßt sich die betreffende Wechselwirkung mit der verwendeten Rechenmethode nur unzureichend beschreiben. Andere Methoden wie BLYP oder MP2 erwiesen sich hierfür als noch ungeeigneter.

Tab. 20. IR-Bandenlagen von Dicyancarben (**48**), erhalten durch Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) in verschiedenen Matrixmaterialien sowie Pyrolyse von **94** mit nachfolgender Isolierung in Ar (alle Angaben in cm^{-1}).

Ar	N ₂	Xe	Pyrolyse
3453,7	3449,6	3441,9	3455,4
2567,9	2576,0	2568,7	-
2445,4	2442,6	2436,5	-
2196,9	2191,3	2186,7	2198,7
(ca. 1945) ^[a]	(ca. 1947) ^[a]	(ca. 1939) ^[a]	(ca. 1946) ^[a]
1747,6	1752,9	1749,1	1748,0
1508,1	1502,7	1501,8	1509,8
790,7	798,9 ^[b]	788,1	788,3
(ca. 689) ^[a]	(ca. 689) ^[a]	(ca. 685) ^[a]	(ca. 690) ^[a]
387,2	389,0	385,7	-
(ca. 373) ^[a]	(ca. 385) ^[a]	(ca. 381) ^[a]	-
(ca. 102) ^[a]	(ca. 100) ^[a]	(ca. 103) ^[a]	(ca. 98) ^[a]

^[a] Aus Kombinationsbanden berechnet. ^[b] Aufgespaltenes Signal.

4.2.3.3 UV-Spektrum von Dicyancarben

In analoger Weise zum Infrarot-Spektrum ließ sich die photochemische Bildung von Dicyancarben (**48**) aus der Diazoverbindung **94** auch UV-spektroskopisch verfolgen. Die intensive Absorptionsbande von **94** bei $\lambda_{\text{max}} = 242\text{ nm}^*$ verschwand im Verlauf der Bestrahlung in gleichem Maße wie die IR-Signale. Gleichzeitig erschien im UV-Spektrum eine Signalgruppe, die der von Dunkin und McCluskey erhaltenen schwingungsstrukturierten Bande

* Die weiteren UV-Absorptionen von **94**, die in Acetonitril bei 313 und 370 (Schulter) nm liegen^[170] und die Photolyse mit $\lambda > 385\text{ nm}$ ermöglichen, sind für eine Detektion im Matrix-UV-Spektrum zu schwach.

ähnlich ist.^[146] Die von diesen Autoren angegebenen Absorptionen oberhalb von 370 nm waren jedoch im hier aufgenommenen Spektrum nicht vorhanden. Die Banden mit komplizierter Feinstruktur (s. Abb. 22) kann man im Einklang mit der theoretischen Vorhersage (s. Kap. 4.2.1) zwei Übergängen zuordnen, die Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda_{\max} = 340$ nm und $\lambda_{\max} = 268$ nm.

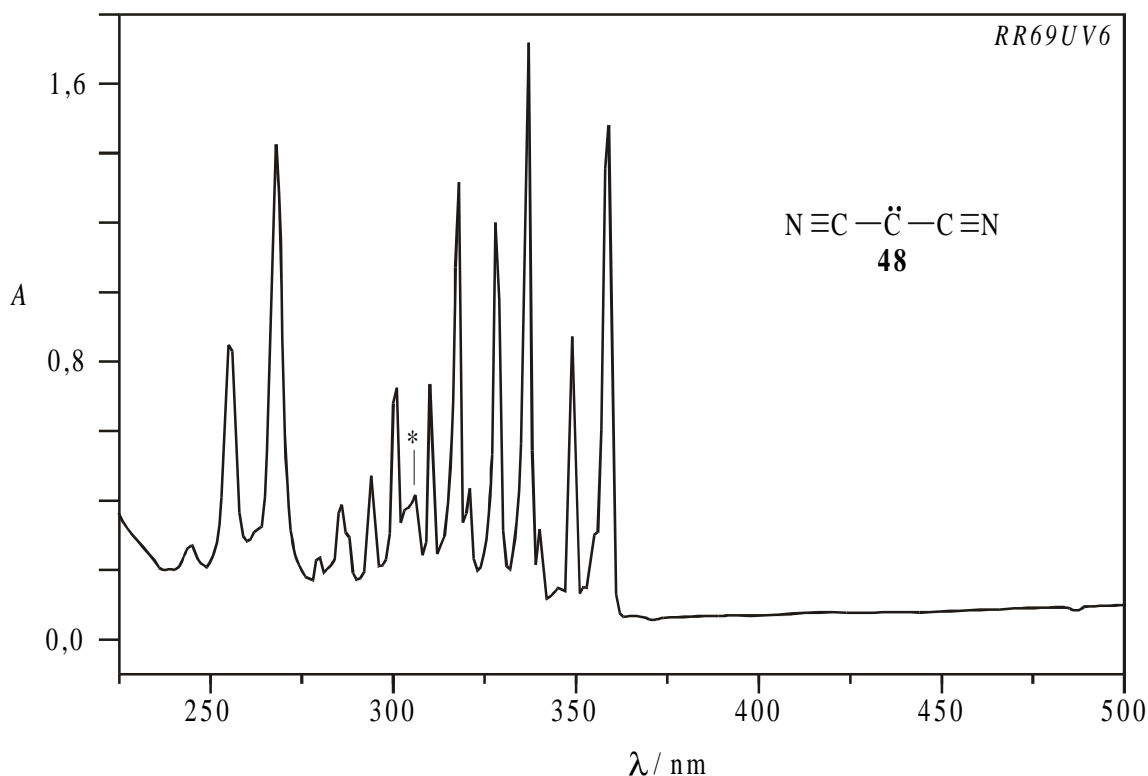


Abb. 22. UV-Spektrum von Dicyancarben (**48**) nach Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) mit $\lambda > 385$ nm (Ar-Matrix, 10 K). Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal gehört nicht zu **48** (s. Text).

Den Aufspaltungsmustern lassen sich zwei Progressionen entnehmen, die von den beiden totalsymmetrischen, infrarot-inaktiven Valenzschwingungen von Dicyancarben im angeregten Zustand mit der Rasse σ_g herrühren (Lagen im Grundzustand: ca. 698 bzw. 1945 cm^{-1}). Im höherliegenden Signal sind Dreiergruppen von Banden erkennbar, die untereinander einen Abstand von ca. 750 bis 800 cm^{-1} aufweisen. Dies entspricht der Lage von ν_2^* . Die Triplets selbst zeigen Separationen von ca. 1750 bis 1850 cm^{-1} , so daß diese Aufspaltungen der Lage von ν_1^* zuzuordnen sind. Auch das tieferliegende Signal ist in einer solchen Weise strukturiert, wobei die Progressionen jedoch nur ansatzweise zu erkennen sind. Die genauen Bandenlagen der einzelnen Absorptionen sind in Tab. 21 aufgeführt. Ein weiteres Signal bei 306 nm läßt sich nicht in diese Systematik einordnen. Es zeigt zudem bei Bestrahlung ein

anderes Verhalten als die übrigen Signale (vgl. Kap. 4.3.2.2) und ist somit nicht Dicyancarben zuzuordnen.

Tab. 21. UV-Absorptionsbanden von Dicyancarben (**48**) (Ar-Matrix, 10 K). Spaltenweise angeordnet sind Signale mit Abständen, die ν_2^* entsprechen, die Zeilen spiegeln ν_1^* wider. Alle Angaben in nm.

Übergang 1					Übergang 2		
359	337	318	301	286	268	255	244
349	328	310	294	280	262 s	-	-
340	320	304 s	287 s	-	-	-	-

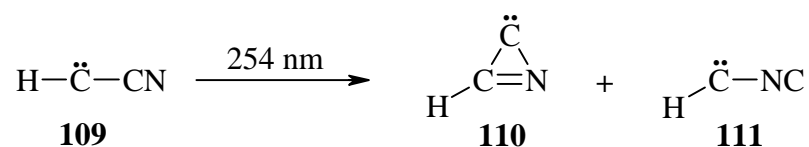
s = Schulterbande

4.3 Photochemie von Dicyancarben

4.3.1 Theoretische Betrachtungen II – die C_3N_2 -Hyperfläche

4.3.1.1 Mögliche Photoisomere von Dicyancarben

Matrixisoliertes Cyancarben, HCCN (**109**), lässt sich durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm z. T. in die zwei Isomere **110** und **111** umwandeln.^[167] Analoge Reaktionen sollten auch Dicyancarben (**48**) offenstehen.



Zur Identifikation möglicher Photoisomere von Dicyancarben (**48**) wurde die C_3N_2 -Hyperfläche mittels B3LYP/6-311+G* nach weiteren Minima abgetastet. Die zu oben analoge Addition des Carben-Zentrums von **48** an eine der CN-Dreifachbindungen führt zu 3-Cyan-2*H*-azirenyliden (**113**), das durch Spaltung der CN-Doppelbindung wieder zum Ausgangspunkt zurückreagieren oder aber sich durch Öffnung der CC-Bindung im Dreiring in ein weiteres Isomer, das Cyanisocyancarben (**112**), umwandeln könnte. Carben **112** hat die Möglichkeit, in analoger Weise durch Addition an die CN-Gruppe zu 3-Isocyan-2*H*-azirenyliden (**114**) zu reagieren, welches wiederum durch Ringöffnung zwischen den beiden C-

Atomen zu Diisocycancarben (**115**) führen kann. Theoretisch könnte der Dreiring der Azirenylidene **113** und **114** auch durch Bruch der CN-Einfachbindung geöffnet werden. Die so entstehenden Nitrene sind energetisch deutlich ungünstiger als die hier beschriebenen Isomere (s. Kap. 4.3.1.2). Eine andere Reaktionsmöglichkeit von Dicyancarben (**48**) wäre die Spaltung in ein ^2CCN - und ein ^2CN -Radikal. Für einen solchen Prozeß müßten jedoch ca. 130,3 kcal/mol (B3LYP/6-311+G*) an Gesamtenergie zugeführt werden. Pyrolytisch scheint dieser Vorgang ablaufen zu können (s. o.).

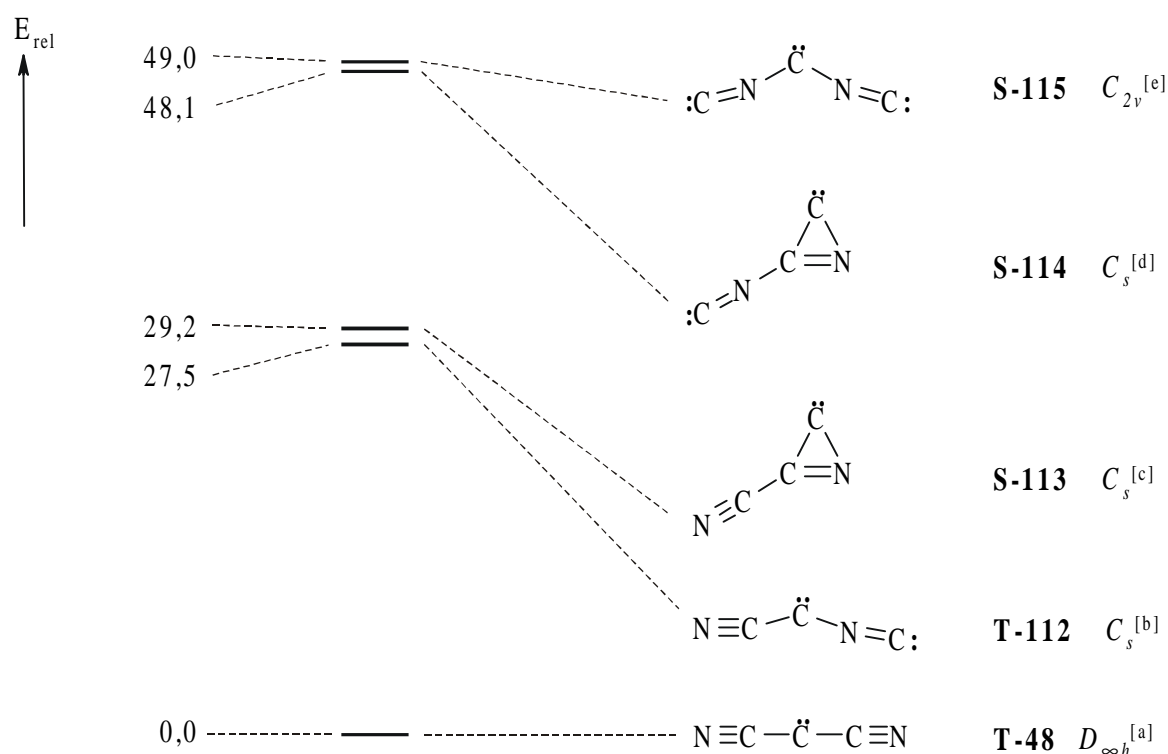


Abb. 23. Relative Energien [kcal/mol] von C_3N_2 -Isomeren nach B3LYP/6-311+G*. Punktgruppe kursiv. ^[a] E_{rel} (**S-48**) = 8,2 kcal/mol. ^[b] E_{rel} (**S-112**) = 33,4 kcal/mol. ^[c] E_{rel} (**T-113**) = 57,5 kcal/mol (C_I -Symmetrie). ^[d] E_{rel} (**T-114**) = 79,9 kcal/mol (C_I -Symmetrie). ^[e] E_{rel} (**T-115**) = 54,6 kcal/mol.

In Abb. 23 sind die Energien aller genannten C_3N_2 -Isomere in ihrem jeweiligen Grundzustand zusammengestellt. Zu beachten ist die Umkehr der Stabilitätsreihenfolge ($T_0 \rightarrow S_0$) bei Substitution der Cyan- durch Isocyangruppen am Carben-Zentrum. Eine Erklärung hierfür ist, daß die Cyanfunktionen mit ihren orthogonal zueinander stehenden π -Orbitalen bei möglichst linearer Atomanordnung ein diradikalisches Zentrum über ihre Akzeptor-Wirkung besser stabilisieren können als Isocyangruppen. Diese wiederum sollten sich aufgrund ihrer π -Donor-Eigenschaften günstiger auf ein Singulett-Carben mit leerem p-Orbital auswirken. Aus der repulsiven Wechselwirkung des Elektronenpaares am zentralen C-Atom mit den π -Elek-

tronen der Isocyangruppe resultiert eine Verkleinerung des Bindungswinkels von 180° bei Dicyancarben (**48**) auf $113,1^\circ$ bei Diisocyancarben (**115**). In Cyanisocyancarben (**112**) als Beispiel für ein Carben mit Donor- und Akzeptor-Substituent behält offenbar die CN-Funktion die Oberhand, der Unterschied zwischen T_0 und S_1 beträgt jedoch nur $5,9 \text{ kcal/mol}$ und das Molekül besitzt mit $154,1^\circ$ einen Bindungswinkel, der nahe am Mittelwert der beiden oben genannten „Extremfälle“ liegt.

Bei den Azirenylidenen **113** und **114** ist dagegen klar der Singulett-Zustand bevorzugt, da in diesem Fall das orthogonal zur Ringebene stehende, leere p-Orbital am Carben-Kohlenstoff zusammen mit den π -Orbitalen der CN-Doppelbindung ein aromatisches System mit zwei π -Elektronen ausbilden kann.

4.3.1.2 Weitere C_3N_2 -Isomere

Um einen möglichst vollständigen Überblick über die C_3N_2 -Energiehyperfläche zu bekommen, wurden weitere mögliche Verknüpfungen der fünf Atome des Dicyancarbens mittels B3LYP/6-311+G* untersucht. Die gefundenen Isomere sind in Abb. 24 wiedergegeben. Bemerkenswert ist die lineare Struktur von Oxoethenyliden-cyanimin (**106**), das eigentlich aufgrund des freien Elektronenpaares am Imin-Stickstoff eine Abwinkelung der Cyanfunktion erwarten ließe. Die hier vorliegenden Verhältnisse lassen sich damit erklären, daß sich **106** durch Delokalisierung des freien Elektronenpaares am zentralen N-Atom unter Ausbildung einer heterokumulenen Struktur stabilisieren kann. Nach der Hundschen Regel sollte eine solche Spezies einen Triplett-Grundzustand aufweisen. Die CN-Einfachbindung ist auf $1,27 \text{ \AA}$ verkürzt, was diese Hypothese untermauert. Sehr ähnlich ist die Situation bei Diazopropadienyliden (**116**): Die Ausbildung von kumulierten Doppelbindungen führt ebenfalls zu einer linearen Struktur und einem Triplett-Grundzustand. Hierbei ist der CN-Abstand im Vergleich zu der „normalen“ Diazoverbindung **94** von ca. $1,33$ auf $1,23 \text{ \AA}$ verringert. Die heterocyclischen Verbindungen 1,2-Diazacyclopentatetraen (**121**) und Ethylenyliden-3H-diaziren (**117**) könnten genau wie **116** ein Reaktionsprodukt einer Kondensation von C_3 mit N_2 darstellen. Zu dem Fünfring **121**, dem energiereichsten aller vorgestellten Isomere, ist als einzigem Molekül in der Literatur eine *ab initio*-Rechnung zu finden. Nach den Ergebnissen von Radom *et al.* ist **121** jedoch ebenso wie die analoge 1,3-Diaza-Verbindung kein Minimum der Energie-Hyperfläche.^[175]

Die im vorigen Abschnitt bereits erwähnten Nitrene **118** und **120** können theoretisch durch Ringöffnung aus den Azirenylidenen **113** und **114** entstehen. Diese Vorgänge erfordern

thermodynamisch 58,8 bzw. 61,1 kcal/mol und sind damit gegenüber den anderen Reaktionsmöglichkeiten deutlich benachteiligt. Die Entstehung aller hier genannter Moleküle, zu denen weitere Daten in Kap. E 4 zu finden sind, aus Dicyancarben oder einem der Isomere aus Kap. 4.3.1.1 ist nur unter hohem energetischen Aufwand und teilweise unter gravierenden Änderungen in der Konnektivität möglich. Somit ist ein Auftreten dieser Spezies allenfalls unter den Bedingungen der Pyrolyse vorstellbar, was durch die eventuelle Bildung von **106** schon angezeigt wurde (s. Kap. 4.2.3.2).

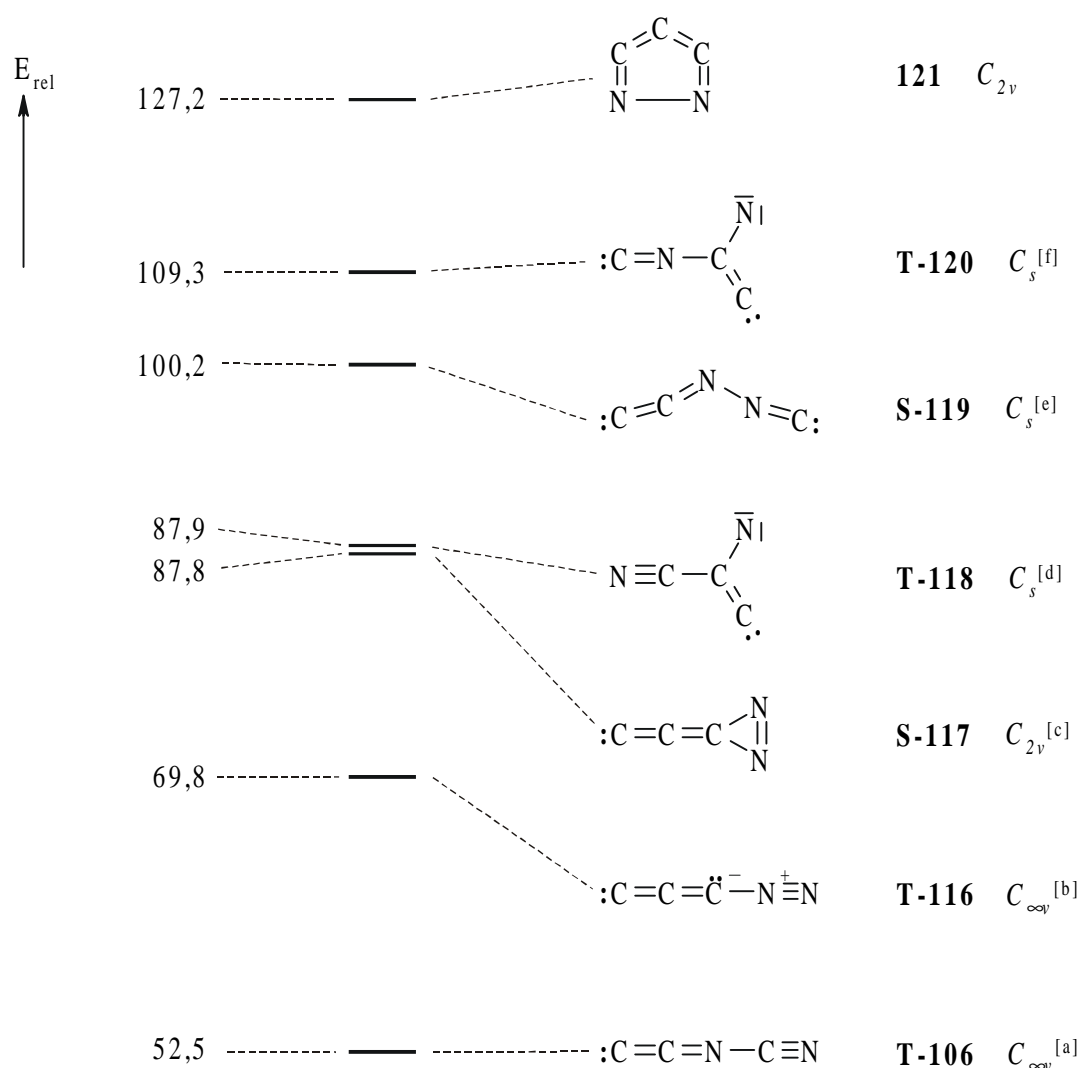


Abb. 24. Relative Energien [kcal/mol] von weiteren Verbindungen mit der Zusammensetzung C_3N_2 nach (B3LYP/6-311+G*) im Vergleich zu $E_{\text{rel}}(\mathbf{T-48}) = 0,0$ kcal/mol. Punktgruppe kursiv. ^[a] $E_{\text{rel}}(\mathbf{S-106}) = 58,2$ kcal/mol. ^[b] $E_{\text{rel}}(\mathbf{S-116}) = 75,6$ kcal/mol. ^[c] $E_{\text{rel}}(\mathbf{T-117}) = 117,2$ kcal/mol. ^[d] $E_{\text{rel}}(\mathbf{Q-118}) = 123,6$ kcal/mol. ^[e] $E_{\text{rel}}(\mathbf{T-119}) = 101,9$ kcal/mol. ^[f] $E_{\text{rel}}(\mathbf{Q-120}) = 144,4$ kcal/mol.

4.3.2 Matrix-Photolyse von Dicyancarben

4.3.2.1 IR-Spektren von C₃N₂-Isomeren

Die UV/VIS-Absorptionsmaxima von Dicyancarben (**48**) liefern mögliche Lichtwellenlängenbereiche, mit denen sich photochemische Isomerisierungen des Carbens auslösen lassen könnten. Bestrahlte man matrixisoliertes Dicyancarben mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, so erschien unter geringfügiger Abnahme der IR-Banden von **48** eine Vielzahl neuer Absorptionen. Hierbei stellte sich rasch ein Photogleichgewicht zwischen Carben **48** und seinen Produkten ein. Ein ähnliches Signalmuster erhielt man, wenn die Diazoverbindung **94** direkt mit der gleichen Wellenlänge bestrahlt wurde.

Die neuen IR-Banden sind insgesamt vier Verbindungen zuzuordnen, wobei sich je zwei davon durch Sekundärbestrahlung mehr oder minder selektiv ineinander umwandeln lassen. Wie schon in Kap. 4.3.1.1 beschrieben, sollte 3-Cyan-2*H*-azirenyliden (**113**) das primäre Produkt einer unimolekularen Photoreaktion von **48** sein. Signale, die man dem Azirenyliden **113** hätte zuschreiben können, waren allerdings nach der Bestrahlung mit 254 nm nur mit geringer Intensität vorhanden. Erst durch Wechsel der Anregungswellenlänge auf 405 oder 436 nm wuchsen die insgesamt zehn Banden von **113** zunächst rasch an. Im weiteren Verlauf der Belichtung verschwanden diese Absorptionen wieder, das Produkt der Reaktion war Dicyancarben (**48**). In Abb. 25 ist ein Differenzspektrum der genannten Photoreaktion im Anfangsstadium zusammen mit dem berechneten IR-Spektrum von **S-113** im oberen Teil dargestellt. Sieben der neun berechneten Grundswingungen des Dreirings **113** sind direkt beobachtbar. Außerdem sind zwei Kombinationsbanden vorhanden, aus denen die Lage der verbleibenden beiden Fundamentalen im fernen Infrarotbereich abschätzbar ist. Die Kombination bei 1690 cm^{-1} setzt sich zwar nach dieser Zuordnung aus drei Grundtönen zusammen ($\nu_3 + \nu_7 + \nu_9$), diese sind jedoch unter den intensitätsstärksten im berechneten Spektrum.

Zeitgleich mit dem Entstehen der Signale von **S-113** verschwand eine Gruppe von fünf IR-Banden. Durch Vergleich mit den berechneten Signallagen ergibt sich, daß es sich hierbei um die Absorptionsbanden von Cyanisocyancarben (**112**) handelt. Wie die *ab initio*-Rechnung erwarten ließ, liegt **112** im energetisch günstigeren Triplett-Zustand vor. Im Spektrum sind drei von neun Grundswingungen zu sehen, wobei die Rechnung das Intensitätsverhältnis zwischen ν_2 und ν_1 nicht korrekt vorhersagt. Dagegen stimmt der Abstand beider Banden beim berechneten Spektrum fast exakt mit dem beobachteten überein ($120,1\text{ cm}^{-1}$

gegenüber $117,9\text{ cm}^{-1}$),* so daß die Zuordnung insgesamt richtig erscheint. Weitere Grundschwingungen sind im Einklang mit der Vorhersage aufgrund ihrer geringen Intensitäten nicht zu sehen. Das intensivste Signal von **112** bei 1827 cm^{-1} hatten schon Dunkin und McCluskey nach der Photolyse von Dicyandiazomethan mit $\lambda = 255\text{ nm}$ beobachtet, jedoch fälschlicherweise einer Schwingung von Dicyancarben (**48**) zugeordnet. In den Tab. 22 und 23 sind die experimentellen Bandenlagen von **113** und **112** in verschiedenen Matrixmaterialien den Ergebnissen der *ab initio*-Berechnungen gegenübergestellt.

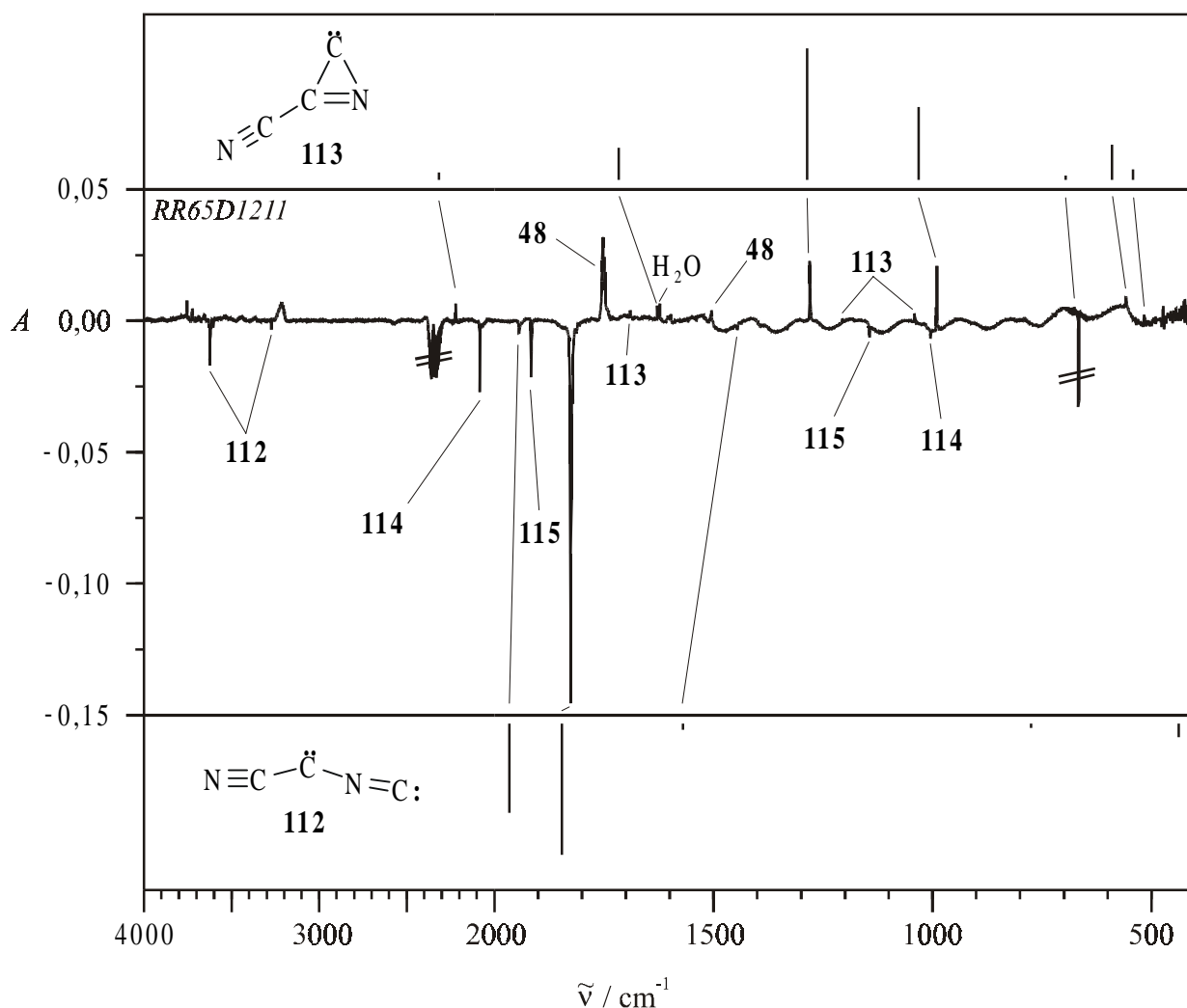


Abb. 25. Mitte: Differenz-IR-Spektrum der Photoreaktion **112** (**114**, **115**) \rightarrow **113** (\rightarrow **48**) (Ar-Matrix, 10 K, $\lambda = 405\text{ nm}$). Entstehende Banden sind nach oben, verschwindende nach unten dargestellt. Oben: Berechnetes IR-Spektrum von 3-Cyan-2H-azirenylid (**S-113**). Unten: Berechnetes IR-Spektrum von Cyanisocyancarben (**T-112**) (jeweils B3LYP/6-311+G*).

* Das Intensitätsverhältnis im berechneten Spektrum korreliert gut mit dem beobachteten bei Verwendung von BLYP/6-31G*. Der Bandenabstand paßt dabei jedoch weniger gut.

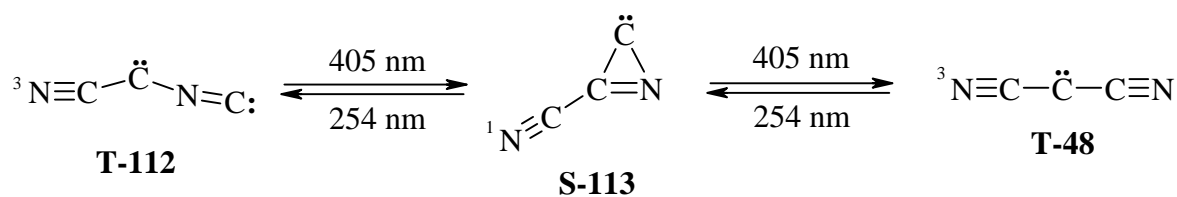
Tab. 22. Berechnetes Schwingungsspektrum (Singulett und Triplett, B3LYP/6-311+G*, absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (verschiedene Matrices, 10 K) von 3-Cyan-2*H*-azirenyliden (**113**).

Zuordnung	Rasse ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$			$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	
		Ar	N ₂ ^[b]	Xe	S-113	T-113
ν_1	a'	2222,2	2225,5	2216,7	2314,5 (1,6)	2046,5 (17,7)
$\nu_3 + \nu_7 + \nu_9$		1690,6	1693,4	1681,2		
ν_2	a'	1628,8	1631,4	1620,7	1716,1 (6,8)	1762,4 (31,2)
ν_3	a'	1281,5	1286,6	1275,2	1286,8 (27,8)	1293,5 (38,3)
$\nu_4 + \nu_9$		1207,0	1211,5	-		
$\nu_6 + \nu_8$		1041,7	1045,6	1035,2		
ν_4	a'	991,4	997,5	985,6	1032,1 (15,4)	711,4 (7,0)
ν_5	a'	677,0	677,1	673,5	696,5 (0,9)	522,9 (1,4)
ν_8	a''	559,3	560,2	556 ^[b]	590,0 (7,5)	462,7 (7,8)
ν_6	a'	517,8	520,1	514,3	543,1 (2,3)	407,0 (8,7)
ν_9	a''	(ca. 215) ^[c]	(ca. 214) ^[c]	-	235,2 (22,7)	195,7 (7,7)
ν_7	a'	(ca. 193) ^[c]	(ca. 193) ^[c]	-	217,9 (13,1)	128,3 (2,2)

^[a] Gilt nur für **S-113**. ^[b] Bandenaufspaltung. Angegeben ist die Lage des intensivsten Signalteils.

^[c] Aus Kombinationsbanden berechnet.

Die beobachteten Veränderungen im IR-Spektrum bei Belichtung mit 254 und anschließend mit 405 nm lassen sich also den nachstehenden Photoisomerisierungen zuordnen.



Wie schon eingangs erwähnt, stellte sich bei Bestrahlung von Dicyancarben (**48**) mit $\lambda = 254\text{ nm}$ rasch ein Photogleichgewicht mit allen Photoisomeren ein, so daß sich die Menge an Cyanisocyancarben (**112**) auch durch längere Reaktionszeiten nicht erhöhen läßt. Die beschriebenen Umsetzungen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 405\text{ nm}$ laufen also ebenfalls mit 254 nm-Licht ab, nur die Gleichgewichtslagen unterscheiden sich voneinander. Die Hoffnung, daß die Gleichgewichte in einer Xe-Matrix aufgrund des Schweratomeffekts weiter auf der Seite der Triplett-Spezies **112** liegen, erfüllte sich nicht.

Tab. 23. Berechnetes Schwingungsspektrum (Triplett und Singulett, B3LYP/6-311+G*, absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (verschiedene Matrices, 10 K) von Cyanisocyancarben (**112**).

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$			$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	
		Ar	N ₂	Xe	T-112	S-112
2 ν_2		3625,2 ^[a]	3623,3 ^[a]	3605,5		
$\nu_2 + \nu_3$		3274,9	3276,4	-		
ν_1	a'	1944,6 ^[a]	1941,8	1932,4	1965,5 (21,4)	2156,3 (5,6)
ν_2	a'	1826,7 ^[b]	1825,6 ^[a]	1815,6	1845,4 (31,5)	1950,4 (251,9)
ν_3	a'	1447,0	1449,6	-	1570,0 (1,5)	1353,1 (25,6)
ν_4	a'	-	-	-	774,5 (1,0)	818,9 (7,0)
ν_5	a'	-	-	-	438,0 (3,3)	503,6 (16,5)
ν_8	a''	-	-	-	411,4 (3,6)	382,6 (2,1)
ν_6	a'	-	-	-	355,5 (0,2)	353,6 (10,8)
ν_9	a''	-	-	-	335,9 (2,0)	290,3 (7,3)
ν_7	a'	-	-	-	108,6 (8,3)	141,0 (1,5)

^[a] Bandenaufspaltung. ^[b] Signal bei 1813 cm⁻¹ von NC¹³CNC ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 13 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}} = 14 \text{ cm}^{-1}$).

Die weiteren Photoisomere von Dicyancarben, die bei Belichtung mit 254 nm entstehen und die langsam schon mit 405 nm zurückreagieren (vgl. Abb. 25), lassen sich durch Bestrahlung mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ genauer identifizieren. Das Differenzspektrum einer solchen Reaktion ist in Abb. 26 wiedergegeben. Die verschwindenden Banden sind nach Vergleich mit berechneten IR-Spektren Diisocyancarben (**115**) zuzuordnen, das den Endpunkt der Photoreaktion von Dicyancarben (**48**) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ darstellt. Auch hier wird die quantenchemische Vorhersage des Grundzustandes erfüllt: Carben **115** liegt zweifelsfrei im energieärmeren Singulett-Zustand vor. Man erkennt vier von neun Grundschrwingungen und aus einem der vier zusätzlich beobachtbaren Kombinations- und Obertöne lässt sich die Lage einer weiteren Fundamental-Schwingung berechnen. Die Absorption bei 1916,8 cm⁻¹ entspricht einem weiteren schon von Dunkin und McCluskey beobachteten Signal, das diese Autoren ebenfalls irrtümlich Dicyancarben zuordneten. Alle in verschiedenen Matrixmaterialien gemessenen Bandenlagen von Diisocyancarben (**115**) sind in Tab. 24 aufgeführt.

Das Produkt der Photoreaktion mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ lässt sich in analoger Weise als das erwartete 3-Isocyan-2*H*-azirenyliden (**114**) identifizieren. Hier kann man wiederum vier (bei

einem Versuch in Stickstoff evtl. sogar eine fünfte) von neun Grundschwingungen direkt registrieren und eine weitere aus einem Kombinationston berechnen (s. Tab. 25).

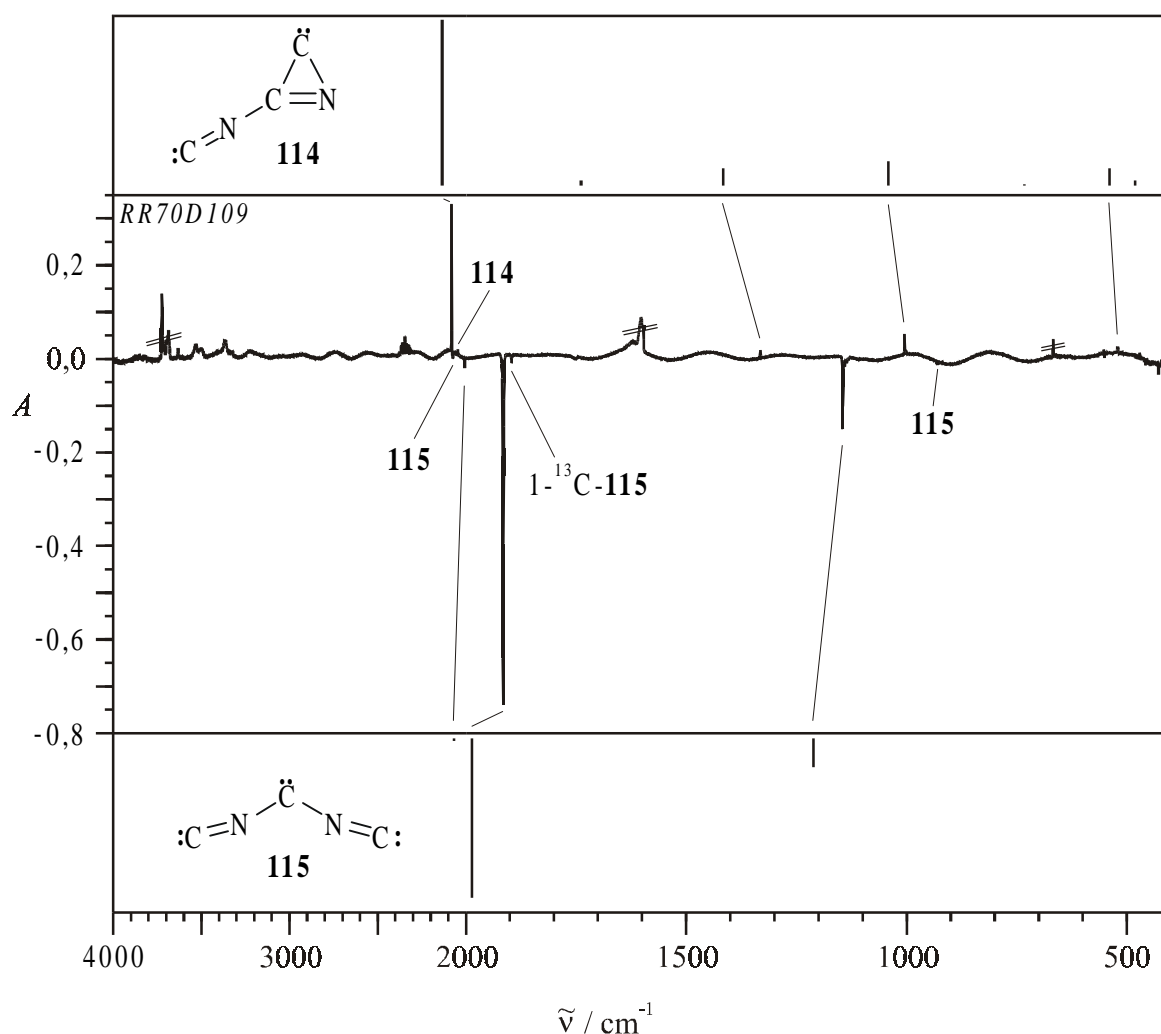
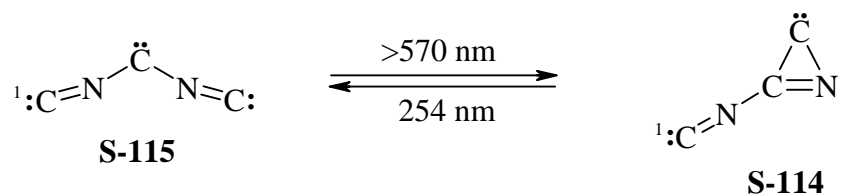


Abb. 26. Mitte: Differenz-IR-Spektrum der Photoreaktion **115** → **114** (Ar-Matrix, 10 K, $\lambda > 570$ nm). Entstehende Banden sind nach oben, verschwindende nach unten dargestellt. Oben: Berechnetes IR-Spektrum von 3-Isocyan-2H-azirenylidene (**S-114**). Unten: Berechnetes IR-Spektrum von Diisocyanocarben (**S-115**) (jeweils B3LYP/6-311+G*).

Das abgebildete Differenzspektrum lässt sich also der obenstehenden Photoreaktion zuordnen. Das Photoverhalten von Diisocyanocarben (**115**) steht in Analogie zu dem von

Isocyancarben, HCNC (**111**), das bei langwelliger Bestrahlung gleichfalls eine Rückisomerisierung über ein Azirenyliden eingeht. **114** lässt sich mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 436, 405$ oder 366 nm einer Ringöffnungsreaktion zu Cyanisocyancarben (**112**) unterwerfen, das seinerseits weiter isomerisieren kann (s. o.).

Tab. 24. Berechnetes Schwingungsspektrum (Singulett und Triplett, B3LYP/6-311+G*, absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (verschiedene Matrices, 10 K) von Diisocyancarben (**115**).

Zuordnung	Rasse ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$			$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	
		Ar	N ₂	Xe	S-115	T-115
$\nu_1 + \nu_7$		3895,0	3904,8	-		
$\nu_3 + \nu_7$		2508,4	2513,2	-		
$\nu_2 + \nu_8$		2075,6	2079,8	2062,2		
ν_1	a ₁	2008,1	2012,2	2000,0	2068,1 (14,4)	1941,8 (0,4)
ν_7	b ₂	1916,8 ^[b]	1922,0	1908,3	1986,3 (777,9)	1856,5 (78,6)
$2 \nu_2$		1853,6	1861,9	1844,2		
ν_8	b ₂	1145,8	1145,7	1136,9	1211,0 (139,7)	1463,2 (0,5)
ν_2	a ₁	931,3	935,9	925,9	922,4 (0,1)	873,0 (0,7)
ν_3	a ₁	(ca. 592) ^[c]	(ca. 591) ^[c]	-	577,9 (0,1)	532,7 (3,1)
ν_9	b ₂	-	-	-	335,2 (1,3)	353,3 (0)
ν_5	a ₂	-	-	-	255,3 (0)	320,9 (0,7)
ν_6	b ₁	-	-	-	227,9 (11,2)	308,2 (0,1)
ν_4	a ₁	-	-	-	165,1 (1,2)	152,9 (7,2)

^[a] Gilt nur für **S-115**. ^[b] Signal bei 1897 cm^{-1} von $^{13}\text{CNCNC}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 21 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}} = 20 \text{ cm}^{-1}$).

^[c] Aus Kombinationsbanden berechnet.

Alle aufgeführten Reaktionen, die mit 254 nm-Licht ablaufen, lassen sich auch mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm induzieren. Die relativen Mengen der verschiedenen Photoprodukte sind dann geringfügig anders. Die Entstehung von **T-112** bei der direkten Photolyse der Diazoverbindung **94** mit $\lambda = 254$ oder 313 nm lässt die ESR-Ergebnisse von Wasserman *et al.* in einem neuen Licht erscheinen. Da diese Autoren zur Photolyse der Diazoverbindung die Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe einsetzten, ohne Angaben über Filter oder Monochromator zu machen, ist nicht gesichert, ob sie neben Dicyancarben (**48**) nicht auch Cyanisocyancarben (**112**) in ihren organischen Matrices generiert haben. Diese gewinkelte

Triplett-Spezies könnte für die geäußerten Zweifel an der Linearität von **48** in einigen der Matrizes verantwortlich sein.

Tab. 25. Berechnetes Schwingungsspektrum (Singulett und Triplett, B3LYP/6-311+G*, absolute Intensitäten [km/mol] in Klammern) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (verschiedene Matrizes, 10 K) von 3-Isoyan-2*H*-azirenyliden (**114**).

Zuordnung	Rasse ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$			$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	
		Ar	N ₂	Xe	S-114	T-114
ν_1	a'	2083,0	2078,9	2077,1	2134,3 (263,7)	1989,1 (197,8)
$\nu_3 + \nu_5$		2047,7	2050,9	-		
ν_2	a'	-	1664,1 ^[b]	-	1738,7 (8,7)	1766,0 (26,1)
ν_3	a'	1332,7	1335,8	1325,8	1344,7 (20,0)	1232,7 (67,0)
ν_4	a'	1005,5	1010,6	999,7	1041,8 (39,0)	751,2 (17,7)
ν_5	a'	(ca. 715) ^[c]	(ca. 715) ^[c]	-	732,4 (1,7)	530,5 (16,9)
ν_8	a''	520,8	523,2	-	539,6 (27,4)	476,8 (3,9)
ν_6	a'	-	-	-	481,3 (8,8)	414,2 (8,5)
ν_7	a'	-	-	-	199,0 (5,3)	214,6 (3,8)
ν_9	a''	-	-	-	187,1 (8,5)	198,6 (4,4)

^[a] Gilt nur für **S-114**. ^[b] Sehr schwaches Signal, Zuordnung unsicher. ^[c] Aus Kombinationsbanden berechnet.

4.3.2.2 UV-Spektren von C₃N₂-Isomeren

Im UV-Spektrum waren die Veränderungen bei Einstrahlung von Licht in die Absorptionsmaxima von Dicyancarben weit weniger drastisch als im IR-Spektrum. Wie in Abb. 27 zu sehen ist, entstanden bei Belichtung mit $\lambda = 254$ nm unter geringfügiger Abnahme der Dicyancarben-Banden zwei neue Signale. Bei Anregung mit 405 nm-Licht verschwanden diese Banden, ohne vorher eine Intensitätssteigerung zu zeigen. Aufgrund des gleichen Photoverhaltens wie die IR-Absorptionen sind sie somit Cyanisocyancarben (**112**) zuzuordnen. Die Maxima der Übergänge liegen bei $\lambda_{\text{max}} = 228$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 398$ nm. Die Berechnung des UV-Spektrums von **112** lieferte eine Vielzahl von Übergängen, wobei den beobachteten Banden die intensivsten berechneten bei 208 und 360 nm gegenüberstehen (TD-B3LYP; CIS//B3LYP: 176 und 251 nm). Das kürzerwellige Signal zeigt zwei Peaks mit einem Abstand von ca. 980 cm^{-1} . Keine der berechneten oder beobachteten IR-Absorptionen von **112**

liegt auch nur annähernd in diesem Bereich. Mehrere schwach ausgeprägte Schultern an den Bandenflanken deuten jedoch darauf hin, daß das Signal komplizierter aufgespalten ist. Der längerwellige Übergang ist etwas deutlicher strukturiert. Die Bandenspitzen bilden eine Progression mit Separationen zwischen 600 und 700 cm^{-1} . Der Vergleich mit dem IR-Spektrum von Cyanisocyancarben (**112**) zeigt, daß die beobachtete Feinstruktur mit der Grundschwingung ν_4^* im angeregten Zustand korrelieren könnte, wobei für die Schwingung im Grundzustand nur der berechnete Wert von 774 cm^{-1} zum Vergleich herangezogen werden kann. Auch dieses Signal ist noch stärker aufgespalten, weitere Zuordnungen sind jedoch auf der Basis der aufgenommenen UV-Spektren nicht möglich.

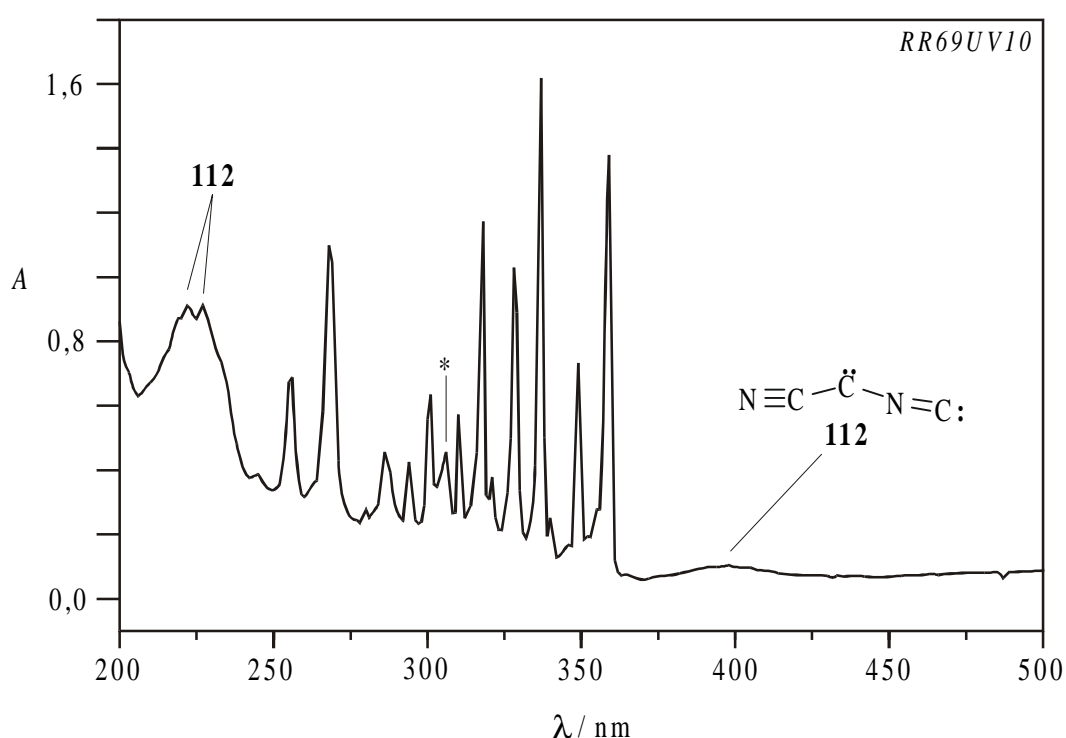


Abb. 27. UV-Spektrum nach Photolyse von Dicyancarben (**48**) mit $\lambda = 254$ nm (Ar-Matrix, 10 K). Die Signale von **48** sind nicht markiert. *: Nicht zuzuordnendes Signal, s. Text.

Das Signal bei 306 nm (in Abb. 27 mit einem Stern markiert) wuchs bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm an und blieb bei Anwendung anderer Wellenlängen in seiner Intensität konstant. Demnach ist es keinem der beschriebenen C_3N_2 -Isomere zuzuordnen, seine Herkunft bleibt unklar. Weitere UV-Signale, die man den anderen C_3N_2 -Spezies zuordnen könnte, waren nicht registrierbar. Einzig für Diisocyancarben (**115**) gibt es Hinweise auf eine langwellige Absorption, die mit der durch $\lambda > 570$ nm induzierbaren Rückisomerisierung in Einklang steht. Das extrem schwache Signal bei 600 bis 1000 nm ist nur bei starker Vergrößerung im

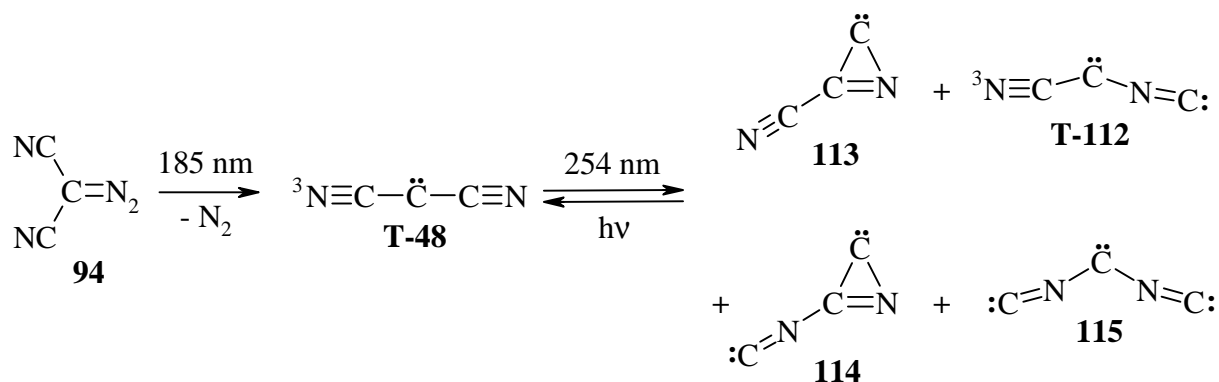
UV-Differenzspektrum zu sehen, seine Intensität liegt dabei nahe an der Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten Spektrometers. Das Photoverhalten ist als identisch mit den IR-Signalen von **115** zu bezeichnen, sofern es sich nicht doch um zufällige Differenzartefakte handelt. Immerhin sagen die *ab initio*-Rechnungen einen schwachen, langwelligen Übergang bei 738 (TD-B3LYP) bzw. 499 nm (CIS//B3LYP) voraus (neben einem etwas intensiveren bei 291 bzw. 219 nm, der jedoch vermutlich unter dem starken Signal von Dicyancarben verborgen liegt).

4.4 Resümee

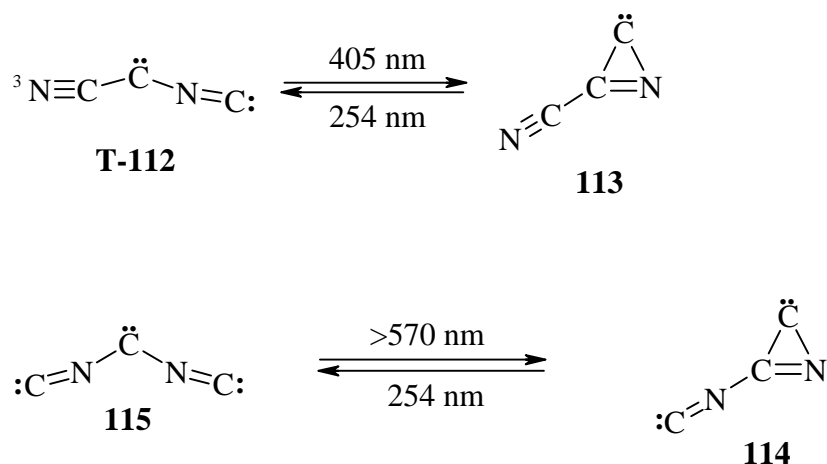
Bei der Photolyse von Dicyandiazomethan (**94**) entsteht bei Verwendung der Wellenlängen $\lambda = 185$ nm oder $\lambda > 385$ nm als einziges Produkt Dicyancarben (**48**). Das Matrix-IR-Spektrum von Carben **48** konnte aufgenommen und mittels quantenmechanischer Berechnungen vollständig zugeordnet werden. Auch das gemessene UV-Spektrum läßt sich mit einem linearen Molekül im Triplett-Zustand in Einklang bringen. Die von Smith und Leroi getroffenen Zuordnungen müssen dahingehend korrigiert werden, daß sie in ihren Experimenten nur zwei Grundschrwingungen des Dicyancarbens beobachtet haben, Dunkin und McCluskey sogar nur eine.

Durch Bestrahlung des matrixisolierten Carbens **48** mit $\lambda = 254$ oder 313 nm lassen sich beide Cyanfunktionen reversibel in Isocyangruppen umwandeln, wobei beim Übergang von Cyanisocyancarben (**112**) zu Diisocyancarben (**115**) ein Wechsel in der Multiplizität des Grundzustandes stattfindet. Die jeweils intensivste IR-Bande dieser beiden Isomere wurde bereits von Dunkin und McCluskey beobachtet, aber unkorrekt zugeordnet. Ein vollständiger Umsatz des Dicyancarbens kann bei den Umwandlungen nicht erreicht werden, da sich rasch wellenlängenabhängige Photogleichgewichte einstellen. Die Isomerisierung verläuft jeweils über ein 2*H*-Azirenyliden (**113** bzw. **114**) als Zwischenprodukt. Das Photoverhalten von Dicyancarben steht demnach in Analogie zu dem von Cyancarben, HCCN (**109**).

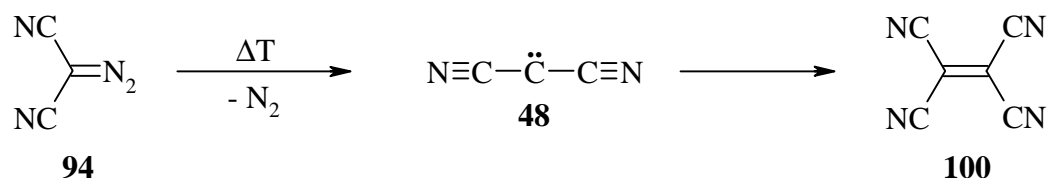
Somit konnte man vier weitere Photoisomere der Zusammensetzung C_3N_2 nachweisen, die in ihren jeweiligen Grundzuständen die energieärmsten der Hyperfläche oberhalb des globalen Minimums darstellen. Die Charakterisierung erfolgte bei allen Molekülen über Matrix-IR-Spektren, im Falle des Cyanisocyancarbens (**112**) zusätzlich durch ein Matrix-UV-Spektrum.



Jeweils zwei der beobachteten Photolyse-Produkte von **48** lassen sich durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlängen ineinander umwandeln.



Die Pyrolyse der Diazoverbindung mit anschließender Matrixisolierung der Produkte führt ebenfalls zu Dicyancarben. In der Gasphase kommt es dabei u. a. zu einer Dimerisierung von **48**. Die weiteren bei der thermischen Zersetzung von **94** beobachteten Verbindungen sind auf Dissoziationsreaktionen entweder des Dimers **100** oder des Carbens **48** selbst zurückzuführen.



C ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßte sich mit Matrixisolationsstudien kumulierter Kohlenstoff-Systeme, bei denen die Heteroatome Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff als Kettenabschluß fungieren.

In den beiden ersten Teilen standen Synthese und matrixspektroskopische Charakterisierung zweier Vertreter der C₂-Chalkogen-Kumulene im Mittelpunkt. Zur Darstellung von Thioxoethanon, C₂OS (**51**), konnte ein der C₂S₂-Synthese analoges Verfahren herangezogen werden: Die photochemisch induzierte Addition von Kohlenstoffmonosulfid, CS (**43**), an Kohlenmonoxid, CO (**2**), erlaubte die Beobachtung des Matrix-IR- und UV-Spektrums von C₂OS (**51**), dessen lineare Struktur durch Isotopenmarkierungsexperimente in Verbindung mit quantenmechanischen Berechnungen bewiesen wurde.

Auch die zu Thioxoethenyliden, C₂S (**59**), führende Photolyse von Propadiendithion, C₃S₂ (**60**), und Thioxopropadienon, C₃OS (**28**), steht in Analogie zu Spaltungsreaktionen, die sich an vergleichbaren Disulfiden und Sulfidoxiden des Kohlenstoffs beobachten lassen. Mit C₂S konnte auch das letzte Molekül der Reihe mit zwei Kohlenstoffatomen – abgesehen vom immer noch unbekannten C₂O₂ (**19**) – IR- und UV-spektroskopisch charakterisiert werden. Darüber hinaus gestatteten die Experimente eine Untersuchung der weiteren Photochemie der genannten C₃-Kumulene in Edelgasmatrizes, die in beiden Fällen zusätzlich zu bereits bekannten O/S-Heterokumulenen führte.

Die Pyrolyse der bicyclischen Anthracen-Addukte **76** und **77**, die in Richtung einer Synthese von C₆O₂ (**79**) und C₅O (**80**) zielte, war dagegen nicht von Erfolg gekrönt. Es konnten nur schwache spektroskopische Hinweise auf die gesuchten Verbindungen erhalten werden. Offenbar wird mit zunehmender Kettenlänge der Kumulene deren Darstellung immer schwieriger, da die Moleküle verstärkt über Zerfallsmöglichkeiten zu stabilen kürzerkettigen Spezies verfügen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde mit C₃N₂ ein stickstoffhaltiges Kumulen untersucht, das aufgrund der Dreibindigkeit des Stickstoffatoms und der daraus folgenden Bildung von Cyan-Funktionen eher der Klasse der Carbene zuzuordnen ist. Das Matrix-IR-Spektrum der durch Photolyse oder Pyrolyse von Dicyandiazomethan (**94**) gebildeten Spezies ließ sich mittels *ab initio*-Berechnungen zweifelsfrei Dicyancarben (**48**) zuordnen, die hierzu bereits publizierten Ergebnisse sind teilweise zu revidieren. Die Photolyse des Carbens führte zu vier weiteren Isomeren gleicher Elementarzusammensetzung, die ausnahmslos ebenfalls Spezies

mit Elektronen-Sextett am Kohlenstoff darstellen. Cyanisocycancarben (**112**) und Diisocycancarben (**115**) sind Produkte einer Nitril-Isonitril-Umlagerung, die offenbar über 3-Cyan-2*H*-azirenyliden (**113**) bzw. 3-Isocyan-2*H*-azirenyliden (**114**) als Zwischenstufen verläuft.

D EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeines

1.1 Apparatur für die Inertgas-Matrixexperimente

Kryostat: Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Fa. *Air Products*.

Temperaturmessung: Thermoelement aus Gold (+0,07 % Fe)/Chromel. Anzeige und Steuerung der Temperatur erfolgte durch einen Digital Temperature Controller/Indicator 3700-ADP-E von *Air Products*.

Vakuumerzeugung: Pumpstand TSH 060 der Fa. *Pfeiffer*, bestehend aus zweistufiger Drehschieberölpumpe (Vorvakuum) und Turbomolekularpumpe (Hochvakuum).

Vakuummessung: Vakuummeßstation TPG 300 der Fa. *Pfeiffer*, bestehend aus einer Pirani-Meßröhre TRP 010 (Vorvakuum) und einer Kaltkathoden-Meßröhre IKR 020 (Hochvakuum).

Fenstermaterialien: Kaliumbromid, Quarz (außen)
IR-Messungen: Caesiumiodid, UV-Messungen: Bariumfluorid (innen)

1.2 Spektrometer

IR: FTIR-Spektrometer IFS 55 von *Bruker*, betrieben mit der Software Opus Version 2.0 und 3.0. Auflösung: 1 cm^{-1} . Zahl der Interferogramme: 40.

FTIR-Spektrometer IFS 85 von *Bruker*. Auflösung: 1 cm^{-1} . Zahl der Interferogramme: 100.

Die Spektren wurden durch Akkumulation der Interferogramme und anschließende Fourier-Transformation erhalten.

UV: Dioden-Array-Spektrometer 8452 A von *Hewlett-Packard*. Meßbereich: $\lambda = 190$ bis 820 nm , Auflösung: 2 nm .

Dioden-Array-Spektrometer 8453 von *Hewlett-Packard*. Meßbereich: $\lambda = 190$ bis 1100 nm , Auflösung: 1 nm .

1.3 Photolyse-Vorrichtungen

Zur Erzeugung von Licht der Wellenlänge 254 nm wurde eine Quecksilberniederdruck-Spirallampe (150 W) aus Quarzglas der Fa. *Grüntzel* mit vorgeschaltetem Vycor-Filter (durchlässig ab $\lambda > 200$ nm) oder Interferenzfilter für 254 nm verwendet. Für Belichtungen mit 185 nm wurde der Vycor-Filter durch einen entsprechenden Interferenzfilter ersetzt.

Andere Wellenlängen wurden durch eine Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Fa. *Osram* in Verbindung mit einem Gittermonochromator „High Intensity“ Modell 5 der Fa. *Bausch und Lomb* erzeugt. Bei Bestrahlungen mit Wellenlängenbereichen fanden statt des Monochromators entsprechende Kantenfilter Verwendung.

Laserstrahlung lieferte ein Excimerlaser Typ LPX 105 MC der Fa. *Lambda Physik*. Die Wellenlänge wurde dabei vom eingesetzten Excimer bestimmt (ArF für 193 nm, KrF für 248 nm).

Die Belichtung der Matrix erfolgte in den meisten Fällen durch die KBr-Fenster, nur bei Verwendung von Laserlicht sowie der Wellenlänge 185 nm wurde durch das Quarz-Fenster bestrahlt.

1.4 Pyrolyse-Vorrichtungen

Matrixpyrolysen wurden in einem an die Matrixapparatur angeflanschten Quarzrohr durchgeführt, durch das die zu pyrolysierende Substanz nach ihrer Verdampfung geleitet wurde. Als Ofen diente ein aufklappbarer Stahlofen mit Keramik-Innenverkleidung Typ MIK A 13/65 der Fa. *Leibold-Heraeus*, mit dem Temperaturen bis ca. 1050 °C erreichbar waren. Die Länge der Heizzone betrug ca. 5 cm, in etwa dem gleichen Abstand dahinter befand sich das gekühlte Matrix-Fenster.

Präparative Pyrolysen wurden mit dem gleichen Ofen durchgeführt, das Quarzrohr war dabei an einer Glasschliff-Apparatur angeschlossen, die mittels einer Quecksilber-Diffusionspumpe Typ PD 170 L der Fa. *Leibold-Heraeus* evakuiert wurde. Die Pyrolyseprodukte wurden auf einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger aufgefangen und nach Abschluß der Pyrolyse durch Umkondensieren in eine gekühlte Vorlage gebracht.

1.5 Gase und Lösungsmittel

Gase

Argon (99,998 %), Xenon (99,99 %), Stickstoff (99,99 %) und Kohlenmonoxid (99,97 %) wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Schwefelwasserstoff (99,8 %) wurde vor der Verwendung mit Calciumchlorid, Chlor (99,8 %) mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Alle genannten Gase stammten von der Fa. *Messer Griesheim*.

Isotopenmarkiertes CO der Fa. *Cambridge Isotope Laboratories* besaß einen Gehalt von ca. 99 % ^{13}C und ca. 10 bis 13 % ^{18}O . Es wurde ebenfalls ohne Vorbehandlung eingesetzt.

Lösungsmittel

Acetonitril:	Destillation über P_4O_{10} .
Benzol:	Kochen über Na-Draht, bis Benzophenon-Ketyl-Reaktion positiv, Destillation.
Chlorbenzol:	Destillation über P_4O_{10} .
Chloroform:	Destillation über P_4O_{10} .
Cyclohexan:	Destillation über P_4O_{10} , Aufbewahrung über Na-Draht.
Dichlormethan:	Destillation über P_4O_{10} .
Diethylether:	Destillation über KOH nach mehrstündigem Kochen, Aufbewahrung über Na-Draht.
1,2-Dimethoxyethan:	Destillation; keine Trocknung, da im Gemisch mit Wasser eingesetzt.
Dioxan:	Destillation; keine Trocknung, da im Gemisch mit Wasser eingesetzt.
Ethanol:	Auflösen von Na, Zusatz von Phthalsäurediethylester, Kochen und Destillation.
Methanol:	Kochen über Magnesium, Destillation.
Pentan:	Destillation über P_4O_{10} , Aufbewahrung über Na-Draht.
Petrolether (30-35 °C):	Destillation über P_4O_{10} , Aufbewahrung über Na-Draht.
Tetrachlorkohlenstoff:	Destillation über P_4O_{10} .
Tetrahydrofuran:	Destillation über KOH nach mehrstündigem Kochen, anschließend Kochen über Na-Draht, bis Benzophenon-Ketyl-Reaktion positiv, Destillation.
Xylol:*	Kochen über Na-Draht, bis Benzophenon-Ketyl-Reaktion positiv, Destillation.

* Gemisch aller drei Isomere.

1.6 *ab initio*-Berechnungen

Bei allen *ab initio*-Berechnungen kam das Programmpaket Gaussian zum Einsatz. Mit den optimierten Geometrien wurden Frequenzrechnungen ausgeführt, die neben der Vorhersage der harmonischen Schwingungsfrequenzen zur Überprüfung dienten, ob es sich bei dem gefundenen stationären Punkt um ein Minimum oder einen Übergangszustand handelte. Im letztgenannten Fall wurde die Geometrie in Richtung der negativen Schwingungsfrequenz ausgelenkt und reoptimiert. Alle angegebenen Energien sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

Darüber hinaus wurde bei den ermittelten Minima eine Stabilitätsprüfung der Wellenfunktion vorgenommen. Bei Vorliegen einer (RHF \rightarrow UHF)-Instabilität erfolgte ein Mischen einiger besetzter mit virtuellen Orbitalen des *initial guess* (Befehl *guess=mix*) und Reoptimierung mit der sich ergebenden Wellenfunktion unter Verwendung eines *unrestricted*-Ansatzes. Dies war z. B. bei allen linearen Singulett-Kumulenen der Fall, bei denen das Triplett energetisch günstiger lag.

Die genannten Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Version Gaussian 94, Revision D3,^[176] nur bei den mittels TD-Rechnungen (TD = *time dependent*) erhaltenen UV-Übergängen wurde die Version Gaussian 98, Revision A3 benutzt.^[177]

2 Beschreibung der Versuche

Alle Synthesen wurden in ausgeheizten, evakuierten und mit Argon gespülten Apparaturen durchgeführt. Eingesetzte Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung gemäß Kap. 1.5 gereinigt. Die Numerierung folgt hier der im Allgemeinen Teil verwendeten.

1.3 Kohlenstoffmonosulfid CS

Zur Herstellung der CS₂/Ar-Gasmischung wurden ca. 1 ml Schwefelkohlenstoff in ein Reagenzglas mit Schliff gegeben und dieses an eine Vakuumapparatur mit angeflanschem 2 l-Gaskolben angeschlossen, der evakuiert und ausgeheizt worden war. Durch mehrfaches Ausfrieren, Evakuieren des Reagenzglasvolumens und Auftauen wurde die Substanz entgast. Nach erneutem Ausfrieren und Öffnen der Verbindung zwischen Reagenzglas und Vorratskolben ließ man bis zum Erreichen eines Partialdruckes von 10 mbar im Gesamtsystem auftauen und füllte anschließend mit Argon auf einen Druck von ca. 1010 mbar auf. Die Druckmessung erfolgte hierbei über einen Pressure Transducer Typ 122 A der Fa.

MKS Instruments, zusätzlich befand sich am Gaskolben ein Bourdon-Federmanometer der Fa. *Leybold-Heraeus* zum Erfassen der Aufdampftrate.

Die Mikrowellenentladung wurde durch einen Generator Typ PGM 10X1 (2466 MHz, 130 W bei 100 % Leistung) der Fa. *Raytheon* induziert. Sie wurde in einem Quarzrohr durchgeführt, durch das die CS₂/Ar-Gasmischung geleitet wurde. Während der Dissoziation war es notwendig, die Entladungszone mittels eines Kaltluftgebläses zu kühlen. Die Produkte der Entladung wurden zusammen mit etwa dem gleichen Volumen einer CO/Ar-Gasmischung auf dem gekühlten Matrixträger aufgefangen.

2.3.2 Photolyse einer C₃S₂/Ar-Matrix

C₃S₂, das freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Winnewisser (Justus-Liebig-Universität Gießen) zur Verfügung gestellt wurde, konnte durch Ausfrieren in einer Vakuumapparatur und langsames Auftauen unter Abpumpen der leicht flüchtigen Bestandteile größtenteils vom beigemengten Schwefelkohlenstoff befreit werden. Nach Einstellen des gewünschten Partialdruckes (z. B. 5 mbar für ein Mischungsverhältnis 1:2000) im Vorratskolben konnte analog zu Kap. 1.3 mit dem Matrixbildner (Argon oder Xenon) auf einen Druck von ca. 1000 mbar aufgefüllt werden. Die Menge an in der Gasmischung enthaltenem CS₂ stieg im Lauf der Zeit langsam an, wobei der Gehalt an C₃S₂ gleichzeitig abnahm. Als Folge dieses Zersetzungsprozesses schied sich an der Innenseite des verwendeten Gaskolbens eine metallisch glänzende, in der Durchsicht braune Schicht ab. Um diesen Vorgang etwas zu verlangsamen, wurde der Kolben mit Aluminiumfolie umhüllt und so vor Tageslicht geschützt.

2.4.2 Darstellung von C₃OS

Quadratsäuredichlorid (69)

6,16 g (54 mmol) Quadratsäure (**68**) wurden nach einer Vorschrift von De Selms *et al.*^[127] mit 20,07 g (168,6 mmol) Thionylchlorid und ca. 0,5 ml DMF in 50 ml Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abziehen des Benzols verbliebene, rotbraune Öl wurde in 110 ml Petrolether 30-35 aufgenommen und die Lösung nach Filtration mit 20 ml Dichlormethan versetzt. Das Gemisch wurde zweimal mit je 30 ml Eiswasser gewaschen und die Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat abgezogen. Man erhielt 5,33 g (35,3 mmol,

65 %) **69** in Form eines rotbraunen Öls, das ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

2,7-Dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3-dien-4,5,9,10-tetraon (29)

29 wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Schmidt *et al.* dargestellt.^[128] Dazu wurden 5,33 g (35,3 mmol) Quadratsäuredichlorid (**69**) in 200 ml Benzol gelöst und die Lösung nach Abkühlen auf 5 °C mit trockenem H₂S-Gas gesättigt. Unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde innerhalb von 20 min eine Lösung von 13 g Triphenylarsen in 65 ml Benzol zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 5 und 8 °C gehalten wurde. Nach insgesamt 3 h Einleiten von H₂S bei ca. 7 °C wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Zur Reinigung wurde das Produkt 1 h bei Raumtemperatur in 50 ml Benzol gerührt und nach Abkühlen abgesaugt. Letzte Reste von anhaftendem Benzol wurden durch Anlegen von Vakuum (10⁻² mbar) entfernt. Die Ausbeute betrug 1,5 g Dithiin **29** (6,7 mmol, 19 %).

Präparative Pyrolyse von 29

1,5 g Dithiin **29** wurden in einen Quarzkolben eingebracht, an den ein an einer Stelle verengtes Quarzrohr angeschmolzen worden war. Dieses wurde mit der oben beschriebenen Pyrolyse-Apparatur verbunden und evakuiert (ca. 10⁻⁴ mbar). Der Substanzvorrat wurde zunächst auf ca. 120 °C erhitzt, der Pyrolyse-Ofen war auf eine Temperatur von ca. 650 °C gebracht worden. Auch nach längerer Zeit war am Kühlfinger kein Produkt festzustellen. Eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur auf 170 bis 180 °C führte zur undefinierten Zersetzung von **29**, wie am Abscheiden einer schwarzen, flockigen Substanz am Kühlfinger festgestellt wurde. Die Ergebnisse von Bock *et al.*,^[68] die **29** bei einem Vakuum von 10⁻² mbar und einer Temperatur von 200 °C unter beginnender CO-Abspaltung verdampften, konnten somit nicht reproduziert werden.

Quadratsäurediethylester (70)

Die Veresterung von Quadratsäure (**68**) mit Ethanol wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Schrot durchgeführt.^[69] Dazu wurden 5,7 g (50 mmol) **68** mit 95 ml Ethanol und 50 ml Chloroform als Schlepper am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Eine Abscheidung von Reaktionswasser war dabei auch nach 24 h Reaktionszeit nicht zu beobachten. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand fraktionierend destilliert und man erhielt so 5,1 g (30 mmol, 60 %) Diethylester **70**.

Dikalium-1,2-dithioquadrat-mono-hydrat (71)

Ester **70** konnte nach einer von Eggerding und West publizierten Vorschrift in Quadrat **71** überführt werden.^[129] Zunächst wurden 2,41 g (61,6 mmol) Kalium vorsichtig mit 125 ml Methanol zur Reaktion gebracht und die resultierende Lösung bei 0 °C mit trockenem H₂S gesättigt. Zu der erhaltenen KHS-Lösung wurden unter weiterem Einleiten von H₂S innerhalb von 15 min 4,65 g (27,3 mmol) **70** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C und bei Raumtemperatur jeweils 1 h gerührt, abschließend wurde noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Abziehen der Lösungsmittel lieferte ein Rohprodukt, das aus Methanol/Wasser (9:1) umkristallisiert wurde. Man erhielt 5,1 g (21,2 mmol, 78 %) Dikaliumsalz **71**.

2,4-Dithiabicyclo[3.2.0]hept-1-en-3,6,7-trion (72)

Die Umsetzung von Quadrat **71** in die Zielverbindung **72** wurde nach der von Schrot gegebenen Anleitung ausgeführt.^[69] 5,03 g (20,9 mmol) **71** wurden in 140 ml Acetonitril suspendiert und nach Kühlung auf 0 °C mit 28,5 ml einer Lösung von Phosgen in Toluol (1,93 mol/l, entspricht 55 mmol COCl₂) versetzt. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand einer Sublimation bei 60 °C und 10⁻³ mbar unterworfen. Es ergaben sich 1,533 g (8,9 mmol, 43 %) von Verbindung **72**.

Präparative Pyrolyse von 72 und Herstellung der C₃OS-Gasmischungen

1,5 g Trion **72** wurden analog zu oben in den Vorratskolben des Pyrolyserohrs aus Quarz eingebracht und nach Evakuieren der Apparatur auf ca. 50 bis 60 °C erwärmt. Die Temperatur des Pyrolyse-Ofens wurde auf ca. 600 °C eingestellt. Am Kühlfinger schieden sich die Produkte der thermischen Zersetzung als weißer Feststoff ab, der nach Beendigung des Vorgangs durch Umkondensieren in die Vorlage gebracht wurde. Diese wurde an die Vakuumapparatur angeschlossen und die Substanz auf eine Temperatur von ca. -90 °C gekühlt. Durch Abpumpen der leichter flüchtigen Bestandteile CO und COS konnte C₃OS (**28**) in nahezu reiner Form erhalten werden, wie ein Gasphasen-IR-Spektrum zeigte. In analoger Weise zu Kap. 2.3.2 wurde im Vorratskolben der gewünschte Partialdruck von **28** eingestellt und mit dem Matrixbildner (Argon oder Xenon) aufgefüllt. Derart hergestellte Gasmischungen waren im Gegensatz zu solchen mit C₃S₂ ohne Zersetzung haltbar.

3.3 Synthese der Vorläufer

Tetrachlorethylencarbonat (83)

Die Chlorierung von Ethylencarbonat (**82**) erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Ellingboe und Melby.^[137] 50 g (568 mmol) **82** wurden in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf ca. 70 °C erwärmt. Nach dem Einschalten von zwei Vita-Lux-Belichtungs Lampen (Leistung: je 300 W) der Fa. Osram wurde ein trockener Chlorstrom in die Reaktionsmischung eingeleitet, wodurch die Lösung rasch zu Sieden begann. Das Fortschreiten der Reaktion konnte bequem durch das Verschwinden des Signals im ¹H-NMR-Spektrum einer entnommenen Probe verfolgt werden. Nach 20 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweifach vakuumdestilliert. Die Ausbeute betrug 114,4 g Tetrachlorverbindung **83** (506 mmol, 89 %).

Dichlorvinylencarbonat (84)

Zur Darstellung des verkupferten Zinks nach LeGoff^[138] wurden 160 ml Eisessig auf ca. 60 °C erwärmt und unter intensivem Rühren 5,5 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat zugefügt. Zu der heißen Lösung gab man in einer Portion rasch 95 g Zinkstaub und nach einer Minute kräftigen Rührens wurde im Eisbad abgekühlt. Anschließende Filtration lieferte einen dunkelgrauen Feststoff, der mit 130 ml Eisessig und zweimal je 250 ml Diethylether gewaschen wurde. Zur vollständigen Entfernung der Essigsäure wurde das Rohprodukt einer Soxhlet-Extraktion (6 h) mit Diethylether unterzogen. Das so erhaltene graue Pulver zeigte pyrophore Eigenschaften.

Zur Abspaltung von Chlor aus Tetrachlorethylencarbonat (**83**) nach Scharf *et al.*^[139] wurden 89,5 g aktiviertes Zinkpulver in 250 ml Diethylether aufgeschlämmt und 2 ml frisch destilliertes DMF zugefügt. Diese Suspension wurde erwärmt, dann wurden 112,1 g (496 mmol) **83** so zugetropft, daß die Reaktionsmischung ohne weitere äußere Beheizung siedete. Nach Ende der Zugabe wurde unter Rückfluß gekocht, bis ein weiteres Zufügen von wenig DMF kein erneutes Anspringen der Reaktion mehr bewirkte. Dies war nach insgesamt 10 h der Fall. Man filtrierte ab und wusch den Rückstand zweimal mit je 250 ml Diethylether. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO₄ getrocknet und der Ether im leichten Vakuum entfernt. Zweimalige Vakuumdestillation des so erhaltenen Rückstandes lieferte 56,7 g (367 mmol, 74 %) Dichlorvinylencarbonat (**84**).

9,10-Dihydro-9,10-(11,12-dichlor-11,12-carbonyldioxy)ethano-anthracen (85)

Die thermische Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (**84**) an Anthracen erfolgte nach einer Anleitung von Scharf und Küsters.^[136] Hierzu wurden 20 g (129 mmol) **84** mit 23 g (129 mmol) Anthracen und 35 ml Xylol vermischt und 100 h unter Rückfluß gekocht. Die nach Ende der Reaktion erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhielt 38,6 g (116 mmol, 90 %) von Addukt **85** in Form eines grauen Pulvers.

9,10-Dihydro-9,10-dioxoethano-anthracen (86)

Wiederum Scharf und Küsters lieferten die Vorschrift zur Hydrolyse des Adduktes **85** zu Diketon **86**.^[136] 21 g (63 mmol) **85** wurden in 315 ml Dioxan und 140 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 1 ml konz. Salzsäure 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die resultierende, orangefarbene Lösung wurde mit Diethylether bis zur Farblosigkeit perforiert und der Etherextrakt über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel verblieb ein orangebrauner Feststoff, der durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt wurde; Ergebnis: 6,3 g (27 mmol, 43 %) Diketon **86**.

9,10-Dihydro-9,10-(11-methylen-carbonsäuremethylester-12-oxo)ethano-anthracen (87)

Die weiteren Umsetzungsschritte bis zum Dicarbonsäurechlorid **76** erfolgten nach der von Eastwood *et al.* mitgeteilten Synthesevorschrift.^[133] Danach wurden 2,25 g (9,6 mmol) Dion **86** mit 4,8 g (14,4 mmol) Triphenylphosphanyliden-essigsäuremethylester in 90 ml Benzol 5 h unter Rückfluß gekocht. Der gebildete grauschwarze Feststoff wurde abfiltriert und das Benzol im Vakuum abrotiert. Das verbliebene braune Öl wurde 2 h mit 100 ml Diethylether gerührt, wobei es langsam in Lösung ging und ein geringe Menge Triphenylphosphinoxid ausfiel, von dem abfiltriert wurde. Abziehen des Ethers lieferte eine teilweise kristalline, schwach gelbe Masse, die in 10 ml Dichlormethan/Pentan (1:1) aufgenommen wurde. Mit dieser Lösung wurde eine Flash-Chromatographie an ca. 300 g Kieselgel (Fa. *Fluka*, 220 bis 440 mesh) durchgeführt, wobei durch Elution mit Dichlormethan/Pentan (1:1) nach Abziehen der Lösungsmittel 1,73 g leicht verunreinigtes *E*-Isomer von **87** erhalten wurden, das durch Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:1) gereinigt wurde. Es ergaben sich 1,645 g (5,67 mmol, 59 %) *E*-**87**. Elution des Chromatographie-Materials mit Dichlormethan/Pentan (8:1) lieferte 0,659 g (2,27 mmol, 23 %) leicht verunreinigtes *Z*-**87**.

9,10-Dihydro-9,10-(11,12-bis(methylen-carbonsäuremethylester))ethano-anthracen (77)

1,482 g (5,11 mmol) **E-87** wurden zusammen mit 6,2 g (18,25 mmol) Triphenylphosphanylidene-essigsäuremethylester in 55 ml Chlorbenzol gelöst und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abrotieren des Chlorbenzols im Vakuum erhielt man einen dunkelbraunen Rückstand, der in 16 ml Dichlormethan/Pentan (1:1) aufgenommen wurde. Flash-Chromatographie der so erhaltenen Lösung an ca. 300 g Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (1:1) ergab zwei Fraktionen, von denen die erste 910 mg eines Gemisches aus (*E,E*)- und (*E,Z*)-**77** enthielt, während die zweite 352 mg reines (*E,Z*)-Isomer lieferte. Da letztendlich beide Isomere des Säurechlorids (wie auch des Dimethylesters) für die Pyrolyse geeignet waren, wurden beide Substanzen vereinigt, die Gesamtausbeute betrug demnach 1,262 g (3,65 mmol, 71 %) an Verbindung **77**.

9,10-Dihydro-9,10-(11,12-bis(methylen-carbonsäure))ethano-anthracen (88)

Zur Hydrolyse der Estergruppierungen wurden 1,033 g (2,98 mmol) Dimethylester **77** ((*E,E*)- und (*E,Z*)-Isomer) mit 526 mg Lithiumhydroxid in einem Gemisch aus 12,5 ml Wasser und 12,5 ml 1,2-Dimethoxyethan 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 20 ml Wasser zugefügt und die Lösung mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. In dieser Etherphase fanden sich 190 mg nicht umgesetzter Dimethylester **77**. Die wäßrige Phase wurde mit 12 ml 2 n HCl angesäuert und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers hinterblieb ein gelbliches, zähflüssiges Öl, aus dem durch Erhitzen mit Chloroform 448 mg (1,41 mmol, 47 %) Dicarbonsäure **88** in Form eines weißen Feststoffes erhalten wurden. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigte an, daß es sich um ein Gemisch aus viel (*E,Z*)- und wenig (*E,E*)-Isomer von **88** handelte.

9,10-Dihydro-9,10-(11,12-bis(methylen-carbonsäurechlorid))ethano-anthracen (76)

144 mg (0,45 mmol) **88** wurden mit 1,5 ml Dichlormethan und 1,45 ml Oxalylchlorid 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Carbonsäure langsam in Lösung ging, und anschließend 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im leichten Argonstrom abgeblasen und letzte Reste der flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt 154 mg (0,43 mmol, 96 %) Dicarbonsäurechlorid **76** in Form eines intensiv gelben Feststoffes.

4.2.2 Synthese von Dicyandiazomethan

Dibrommalonsäuredinitril (98)

Die Bromierung von Malonsäuredinitril erfolgte nach einer von Torssell und Dahlqvist gegebenen Anleitung.^[169] Hierbei wurden 14 g (0,212 mol) Malonsäuredinitril (**97**) mit 120 ml Wasser vermischt und auf 0 °C gekühlt. Dieser Lösung wurden 70 g (0,438 mol) Brom zugetropft und nach 1 h Rühren wurde die gebildete organische Phase abgetrennt. Fraktionierende Destillation des über Natriumsulfat getrockneten Rohprodukts lieferte 23,8 g (0,106 mol, 50 %) Dibromverbindung **98**.

Carbonylcyanidhydrazon (99)

Die Vorschriften zur Darstellung von Hydrazon **99** und Diazoverbindung **94** wurden von Ciganek ausgearbeitet.^[170] Beide Syntheseschritte wurden hinter einem Schutzschild aus Plexiglas durchgeführt.

Eine Mischung aus 20 ml Methanol und 170 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt und 10,1 g (0,316 mol) wasserfreies Hydrazin* zugefügt. Über einen Zeitraum von 3 h wurde hierzu eine Lösung von 23,5 g (0,105 mol) Dibromverbindung **98** in 85 ml THF getropft, wobei die Temperatur unter -70 °C gehalten wurde. Nach weiteren 2 h Rühren bei dieser Temperatur ließ man auf ca. -10 °C erwärmen und filtrierte die Lösung vom ausgefallenen Hydrazinhydrobromid ab, das mit THF gewaschen wurde. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und im Vakuum auf ca. 40 ml eingeeengt. Zu diesem Konzentrat wurden ca. 10 g Florisil (Fa. *Fluka*, 60 bis 100 mesh) gegeben und das restliche Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde auf eine mit ca. 250 g Florisil gepackte Säule gegeben und mit Dichlormethan/THF (1:1) eluiert. Abziehen der Lösungsmittel und zweifache Sublimation des Rückstandes lieferten 2,31 g (0,025 mol, 23 %) Hydrazon **99**.

Dicyandiazomethan (94)

3,91 g Blei(IV)-acetat wurden bei Raumtemperatur durch zweistündiges Anlegen von Vakuum (0,2 mbar) von anhaftender Essigsäure befreit. Hierzu wurden 30 ml Acetonitril gegeben und die resultierende Suspension auf 0 °C abgekühlt. Unter weiterer Kühlung wurde eine Lösung von 0,6 g (6,4 mmol) Hydrazon **99** in 10 ml Acetonitril langsam hinzuge tropft

* Darzustellen durch Entwässerung von Hydrazinhydrat mit Phosphorpentoxid. Die hier benutzte Substanzmenge war im Hause vorrätig.

und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1 ml Wasser wurde weitere 15 min gerührt und die Lösung anschließend von gebildetem Blei(II)-acetat abfiltriert, das mehrfach mit Acetonitril gewaschen wurde. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, im Vakuum bei Raumtemperatur vorsichtig zur Trockne eingeeengt und 1 h bei ca. 0,2 mbar gehalten. Zum verbliebenen Rückstand wurden 50 ml Diethylether gegeben, durch längeres Rühren wurde schließlich Auflösung erreicht. Auf eine weitere Reinigung und Isolierung der Diazoverbindung wurde aufgrund der hochexplosiven Natur der festen Substanz verzichtet. Die resultierende rotgefärbte Lösung wurde bei -20 °C aufbewahrt.

Für die Matrixversuche wurden jeweils ca. 10 ml der etherischen Lösung im Vakuum eingedampft und der verwendete Kolben mit dem Rückstand direkt an die Matrixapparatur angeschlossen. Der Dampfdruck der Substanz war bei ca. -5 bis 0 °C hoch genug, um eine ausreichende Deponierungsgeschwindigkeit zu erreichen.

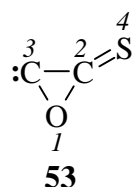
E AB INITIO-DATEN AUSGEWÄHLTER SPEZIES

Dieses Kapitel enthält ergänzende Daten wie Strukturen und harmonische Schwingungsfrequenzen von Molekülen, die im Allgemeinen Teil vorkommen und dort nicht näher beschrieben sind. Abstände sind in Å angegeben, Winkel in Grad und Frequenzen in cm^{-1} (absolute Intensitäten in km/mol in Klammern). Die Punktgruppe des Moleküls erscheint kursiv. Die Numerierung folgt den Hauptüberschriften des Allgemeinen Teils.

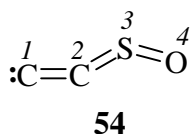
1 Thioxoethenon

Isomere der Zusammensetzung C₂OS

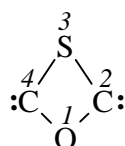
Methode: B3LYP/6-311+G*

2-Thioxo-oxiran-3-yliden (**53**), C_s

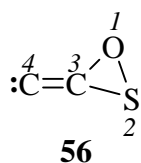
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,4064	<i>2-1-3</i>	63,1	1555 (85)	390 (5)
<i>1-3</i>	1,3531	<i>1-2-4</i>	137,7	1114 (46)	368 (1)
<i>2-3</i>	1,4439	<i>3-2-4</i>	165,6	817 (280)	
<i>2-4</i>	1,5887			620 (32)	

Thioxoethenyliden-*S*-oxid (**54**), C_s

Abstand	S	T	Winkel	S	T	Schwingungsfrequenzen	
						S	T
<i>1-2</i>	1,2822	1,2230	<i>1-2-3</i>	161,4	172,2	1909 (653)	2006 (4)
<i>2-3</i>	1,6083	1,7096	<i>2-3-4</i>	115,1	108,9	1135 (134)	1018 (37)
<i>2-4</i>	1,4827	1,5158				829 (36)	636 (71)
						472 (26)	371 (11)
						146 (4)	239 (1)
						144 (5)	115 (1)

1,3-Oxathietan-2,4-diyliden (**T-55**), C_{2v} **T-55**

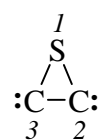
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,3647	<i>2-3-4</i>	69,8	1174 (80)	582 (0)
<i>1-3</i>	2,3665	<i>2-1-4</i>	96,0	898 (52)	388 (50)
<i>2-3</i>	1,7720			733 (16)	
<i>2-4</i>	2,0280			621 (9)	

3-Methylenyliden-oxathiiran (**56**), C_s **56**

Abstand	S	T	Winkel	S	T	Schwingungsfrequenzen	
						S	T
<i>1-2</i>	1,8099	1,8764	<i>2-3-1</i>	76,5	86,0	1760 (66)	1548 (51)
<i>2-3</i>	1,7783	1,8363	<i>2-3-4</i>	129,6	142,9	981 (59)	971 (37)
<i>1-3</i>	1,3288	1,2814	<i>2-1-3</i>	69,5	71,5	660 (13)	560 (44)
<i>3-4</i>	1,3114	1,3799				551 (8)	416 (138)
						368 (0)	279 (2)
						156 (14)	266 (40)

2 Thioxoethenyliden

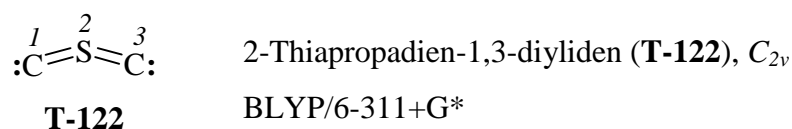
Isomere der Zusammensetzung C_2S

Thiiran-2,3-diyliden (**61**), C_{2v}

B3LYP/6-311+G*

61

Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,7517	<i>1-2-3</i>	66,0	1100 (4)	
<i>2-3</i>	1,4222			704 (4)	
				621 (32)	

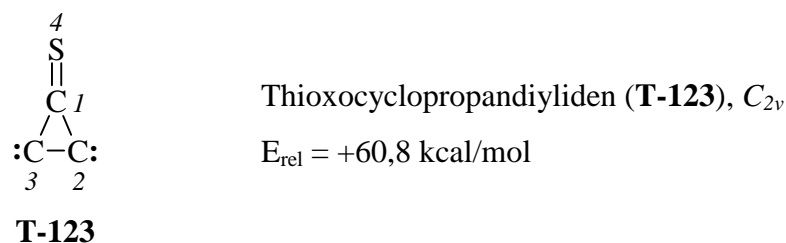


Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen
<i>1-2</i>	1,6772	<i>1-2-3</i>	172,6	764 (1) 655 (19) 52 (2)

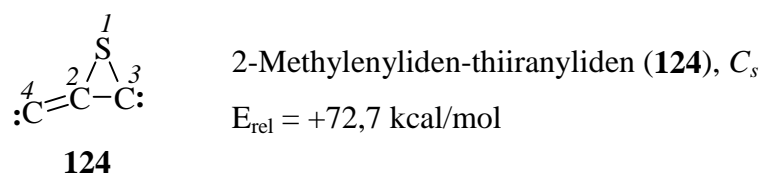
Isomere der Zusammensetzung C_3S

Methode: BLYP/6-31G*

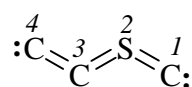
Bezugspunkt der Energieangaben: Thioxopropadienyliden (**32**)



Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,4664	<i>2-1-4</i>	151,9	1493 (111)	358 (10)
<i>1-4</i>	1,6209	<i>1-2-3</i>	61,9	1149 (2)	130 (78)
<i>2-3</i>	1,3832			651 (4) 496 (38)	



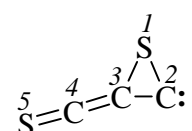
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,8569	<i>3-2-4</i>	161,0	1673 (274)	303 (2)
<i>1-3</i>	1,7645	<i>1-2-4</i>	135,7	977 (7)	166 (6)
<i>2-3</i>	1,4316	<i>1-3-2</i>	70,2	650 (101)	
<i>2-4</i>	1,3244			549 (7)	

**T-125**2-Thiabutatriendiyliden (**T-125**), C_s $E_{\text{rel}} = +127,6 \text{ kcal/mol}$

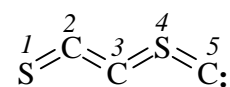
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,6339	<i>1-2-3</i>	131,5	1636 (3)	118 (1)
<i>2-3</i>	1,8429	<i>2-3-4</i>	118,8	921 (17)	106 (2)
<i>3-4</i>	1,2970			385 (6)	
				288 (4)	

Isomere der Zusammensetzung C_3S_2

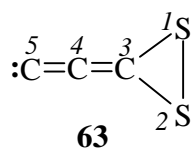
Methode: BLYP/6-31G*

Bezugspunkt der Energieangaben: Propadiendithion (**60**)**126**3-Thioxomethylen-thiiranyliden (**126**), C_s $E_{\text{rel}} = +69,4 \text{ kcal/mol}$

Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,8200	<i>1-2-3</i>	69,0	1821 (751)	398 (7)
<i>1-3</i>	1,8576	<i>2-3-4</i>	155,7	1270 (2)	394 (0)
<i>2-3</i>	1,4006	<i>1-3-4</i>	138,1	747 (20)	182 (1)
<i>3-4</i>	1,3140	<i>3-4-5</i>	179,6	625 (163)	131 (1)
<i>4-5</i>	1,5754			482 (19)	

**127**1,4-Dithiapentatetraenyliden (**127**), C_s $E_{\text{rel}} = +117,7 \text{ kcal/mol}$

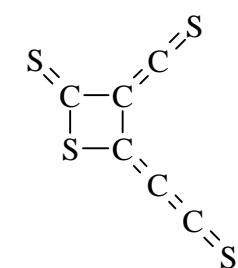
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
<i>1-2</i>	1,5917	<i>1-2-3</i>	170,7	1811 (620)	391 (1)
<i>2-3</i>	1,2963	<i>2-3-4</i>	135,8	1052 (46)	190 (4)
<i>3-4</i>	1,6751	<i>3-4-5</i>	145,6	970 (1)	94 (1)
<i>4-5</i>	1,6190			507 (8)	81 (1)
				405 (5)	

Ethenylenylidendithiiran (**63**), C_{2v} $E_{\text{rel}} = +92,2 \text{ kcal/mol}$

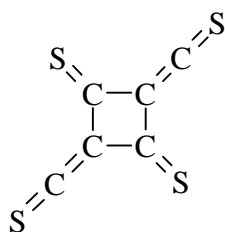
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen	
1-2	2,2349	1-3-4	140,8	2005 (872)	398 (10)
1-3	1,7665	1-3-2	78,5	1299 (79)	380 (3)
3-4	1,3296			625 (66)	181 (8)
4-5	1,2934			575 (12)	157 (4)
				473 (1)	

Isomere der Zusammensetzung C_6S_4

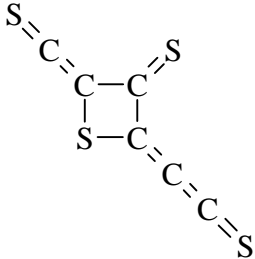
Methode: BLYP/6-31G*

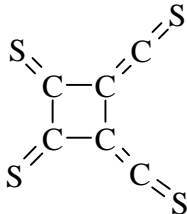
Bezugspunkt der Energieangaben: 2 Moleküle Propadiendithion (**60**)**65**, C_s $E_{\text{rel}} = +18,7 \text{ kcal/mol}$

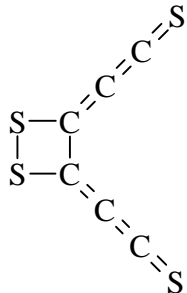
Schwingungsfrequenzen				
2057 (1782)	745 (118)	424 (0)	212 (2)	
1715 (1059)	734 (220)	414 (0)	190 (0)	
1502 (1)	624 (13)	410 (17)	108 (0)	
1227 (422)	617 (0)	394 (7)	81 (0)	
1112 (138)	540 (0)	330 (1)	49 (1)	
960 (62)	433 (15)	288 (5)	40 (0)	

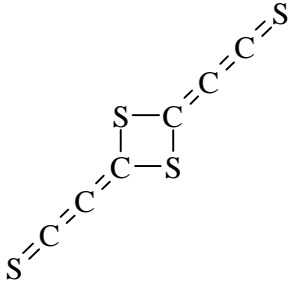
**130**, D_{2h} $E_{\text{rel}} = +13,5 \text{ kcal/mol}$

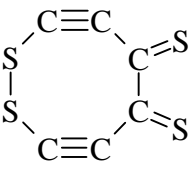
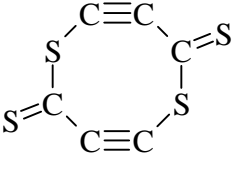
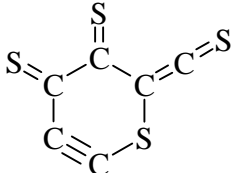
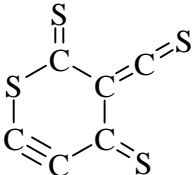
Schwingungsfrequenzen				
1778 (0)	868 (0)	450 (0)	192 (0)	
1694 (2897)	798 (24)	434 (27)	165 (1)	
1308 (0)	714 (0)	424 (0)	116 (1)	
1169 (802)	674 (135)	412 (0)	72 (0)	
1123 (122)	648 (0)	347 (0)	57 (1)	
1110 (0)	482 (0)	308 (0)	37 (2)	

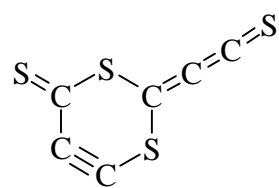
 131 , C_s $E_{\text{rel}} = +27,3 \text{ kcal/mol}$	Schwingungsfrequenzen			
	2038 (1347)	776 (32)	418 (0)	219 (0)
	1754 (861)	738 (321)	406 (5)	175 (0)
	1475 (9)	647 (0)	393 (14)	133 (0)
	1212 (129)	631 (17)	322 (0)	87 (0)
	1085 (1)	529 (0)	316 (5)	45 (0)
	944 (31)	449 (2)	299 (2)	36 (0)

 132 , C_{2v} $E_{\text{rel}} = +22,9 \text{ kcal/mol}$	Schwingungsfrequenzen			
	1769 (667)	935 (150)	447 (0)	251 (0)
	1713 (819)	747 (67)	439 (20)	165 (0)
	1260 (193)	724 (66)	391 (2)	96 (0)
	1203 (1)	716 (0)	358 (0)	90 (1)
	1103 (242)	643 (6)	331 (0)	56 (0)
	1061 (4)	459 (0)	306 (0)	45 (0)

 66 , C_{2v} $E_{\text{rel}} = +72,3 \text{ kcal/mol}$	Schwingungsfrequenzen			
	2078 (4)	661 (0)	356 (0)	52 (1)
	2071 (1310)	640 (5)	341 (0)	49 (0)
	1870 (10)	548 (2)	293 (0)	29 (0)
	1483 (408)	505 (0)	290 (0)	19 (1)
	1083 (2)	472 (0)	146 (0)	16 (0)
	699 (105)	412 (1)	144 (0)	4 (0)

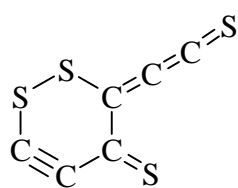
 67 , C_{2v} $E_{\text{rel}} = +26,8 \text{ kcal/mol}$	Schwingungsfrequenzen			
	2062 (0)	766 (618)	401 (0)	269 (0)
	2036 (4609)	636 (0)	395 (0)	189 (0)
	1498 (0)	547 (0)	376 (18)	119 (0)
	1448 (0)	515 (0)	367 (0)	80 (0)
	840 (0)	497 (0)	310 (0)	37 (0)
	799 (88)	434 (2)	273 (0)	32 (0)

		Schwingungsfrequenzen			
 <p>133, C_{2v} $E_{\text{rel}} = +29,6$ kcal/mol</p>		2034 (1212)	757 (258)	402 (7)	272 (0)
		2020 (828)	675 (12)	401 (0)	187 (0)
		1466 (4)	573 (0)	348 (10)	94 (0)
		1428 (106)	550 (0)	329 (0)	75 (0)
		998 (21)	474 (0)	322 (5)	66 (0)
		832 (42)	416 (1)	284 (2)	30 (0)
		Schwingungsfrequenzen			
 <p>134, C_{2h} $E_{\text{rel}} = +47,7$ kcal/mol</p>		2068 (635)	641 (106)	376 (0)	178 (0)
		2029 (0)	578 (0)	368 (36)	145 (5)
		1337 (0)	509 (0)	350 (0)	143 (0)
		1331 (336)	507 (0)	342 (0)	139 (0)
		900 (0)	467 (0)	309 (0)	130 (0)
		864 (303)	452 (0)	237 (63)	50 (1)
		Schwingungsfrequenzen			
 <p>135, C_s $E_{\text{rel}} = +57,4$ kcal/mol</p>		2077 (479)	1013 (29)	552 (6)	272 (6)
		1840 (1713)	858 (150)	511 (20)	232 (3)
		1417 (187)	809 (51)	444 (0)	195 (1)
		1273 (548)	749 (0)	390 (8)	107 (0)
		1236 (8)	597 (3)	343 (1)	60 (0)
		1091 (5)	565 (24)	322 (0)	15 (0)
		Schwingungsfrequenzen			
 <p>136, C_s $E_{\text{rel}} = +51,2$ kcal/mol</p>		1946 (163)	814 (70)	429 (0)	229 (3)
		1595 (485)	763 (97)	408 (22)	176 (0)
		1267 (182)	661 (17)	363 (24)	119 (16)
		1183 (165)	649 (0)	333 (3)	110 (0)
		1080 (2)	499 (1)	326 (1)	103 (15)
		1003 (3)	494 (4)	292 (6)	52 (1)

**137**, C_s $E_{\text{rel}} = +56,6 \text{ kcal/mol}$

Schwingungsfrequenzen

2044 (1910)	731 (209)	416 (1)	231 (14)
1981 (321)	629 (24)	377 (8)	169 (11)
1433 (1)	554 (0)	361 (106)	130 (0)
1334 (227)	475 (0)	332 (0)	93 (0)
860 (151)	451 (71)	306 (6)	45 (0)
768 (142)	429 (1)	281 (7)	33 (0)

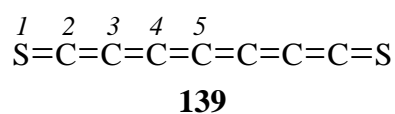
**138**, C_s $E_{\text{rel}} = +61,6 \text{ kcal/mol}$

Schwingungsfrequenzen

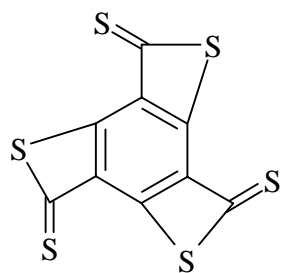
2019 (993)	771 (85)	402 (1)	176 (7)
2002 (338)	736 (70)	382 (0)	136 (0)
1396 (47)	615 (0)	333 (1)	98 (36)
1247 (70)	495 (0)	311 (1)	87 (0)
912 (27)	466 (6)	297 (1)	49 (1)
840 (22)	424 (12)	245 (6)	44 (0)

Weitere Isomere der Zusammensetzung C_xS_y

Methode: BLYP/6-31G*

Heptahexaendithion (**139**), $D_{\infty h}$ $E = -1062,83273 \text{ a. u.}$

Abstand		Schwingungsfrequenzen		
1-2	1,5856	2172 (0)	997 (0)	400 (0)
2-3	1,2916	2145 (4363)	650 (162)	330 (0)
3-4	1,2860	2000 (3114)	643 (9)	231 (0)
4-5	1,2883	1727 (0)	536 (0)	114 (0)
		1362 (648)	447 (0)	38 (0)

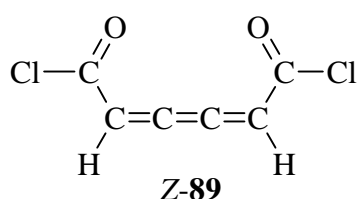
**140**Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']tristhiet-8,10,12-trithion (**140**), C_{3h} $E_{\text{rel}} = -12,1 \text{ kcal/mol}$ (bezogen auf drei Moleküle Propadiendithion (**60**))

Schwingungsfrequenzen			
1556 (507)	1012 (0)	502 (45)	291 (0)
1483 (0)	888 (77)	497 (0)	244 (0)
1309 (536)	724 (0)	473 (1)	243 (32)
1288 (0)	720 (1)	470 (0)	164 (0)
1224 (181)	673 (105)	389 (0)	120 (0)
1083 (0)	633 (0)	320 (13)	106 (0)

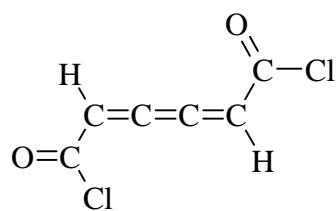
3 Versuche zur Darstellung von C_6O_2 und C_5O

Spaltprodukte aus Dicarbonsäurechlorid 76

Methode: BLYP/6-31G*

**Z-89**Z-Hexatrien-dicarbonsäurechlorid (**Z-89**), C_{2v} $E = -1300,418252 \text{ a. u.}$

Schwingungsfrequenzen				
3123 (3)	1331 (21)	777 (44)	447 (121)	212 (0)
3122 (0)	1252 (33)	762 (579)	401 (8)	146 (0)
2133 (1)	1042 (0)	741 (4)	398 (59)	124 (4)
1791 (257)	958 (708)	652 (0)	332 (2)	40 (0)
1790 (29)	891 (4)	596 (0)	327 (14)	34 (0)
1599 (130)	849 (0)	532(1)	254 (5)	25 (1)

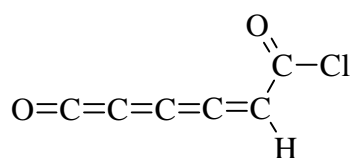
*E*-Hexatrien-dicarbonsäurechlorid (**E-89**), C_{2h}

E = -1300,419196 a. u.

E-89

Schwingungsfrequenzen

3125 (4)	1324 (0)	788 (0)	423 (0)	212 (0)
3124 (0)	1258 (44)	771 (653)	409 (180)	112 (0)
2134 (0)	1041 (0)	741 (0)	402 (0)	80 (5)
1787 (331)	964 (692)	636 (6)	397 (2)	65 (0)
1783 (0)	885 (0)	603 (0)	295 (6)	45 (3)
1599 (170)	847 (43)	531 (0)	290 (1)	27 (0)

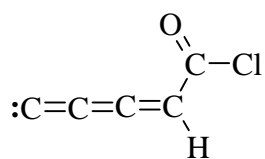
Hexatetraenon-carbonsäurechlorid (**90**), C_s

E = -839,614002 a. u.

90

Schwingungsfrequenzen

3084 (1)	1194 (34)	567 (6)	310 (3)
2258 (2054)	950 (290)	521 (1)	246 (2)
2106 (8)	812 (13)	503 (4)	123 (0)
1793 (130)	766 (178)	400 (15)	110 (1)
1739 (57)	701 (11)	396 (46)	40 (1)
1342 (56)	645 (171)	320 (16)	31 (1)

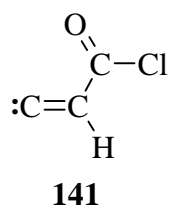
Pentatrienyliden-carbonsäurechlorid (**91**), C_s

E = -726,239140 a. u.

91

Schwingungsfrequenzen

3120 (20)	891 (20)	398 (30)
2113 (1015)	761 (285)	288 (7)
1786 (216)	702 (37)	225 (1)
1650 (32)	561 (0)	219 (3)
1250 (202)	539 (1)	83 (6)
1012 (291)	483 (20)	57 (6)

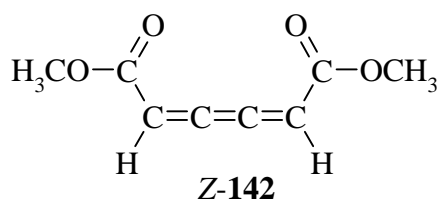
Propenyliden-carbonsäurechlorid (**141**), C_s

E = -650,101478 a. u.

Schwingungsfrequenzen	
3003 (33)	587 (83)
1805 (239)	511 (2)
1662 (326)	401 (29)
979 (96)	334 (4)
940 (229)	161 (11)
670 (30)	81 (14)

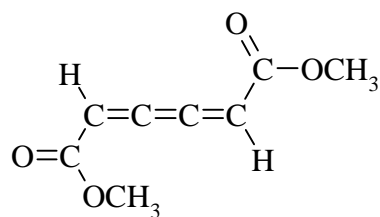
Spaltprodukte aus Dimethylester 77

Methode: BLYP/6-31G*

Z-Hexatrien-dicarbonsäuremethylester (**Z-142**), C_{2v}

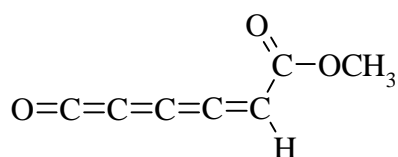
E = -610,173738 a. u.

Schwingungsfrequenzen					
3097 (47)	1717 (7)	1262 (259)	980 (14)	382 (11)	165 (8)
3089 (4)	1629 (86)	1176 (44)	908 (20)	346 (1)	111 (1)
3059 (45)	1483 (21)	1142 (1)	883 (7)	316 (2)	37 (1)
2991 (77)	1468 (11)	1132 (35)	791 (51)	281 (31)	32 (4)
2141 (1)	1441 (8)	1111 (1231)	696 (24)	265 (7)	
1721 (210)	1354 (24)	1039 (12)	595 (1)	232 (1)	

**E-142***E*-Hexatrien-dicarbonsäuremethylester (**E-142**), C_{2h}

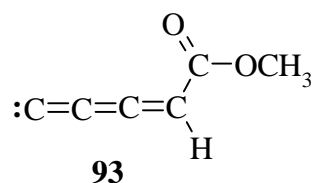
E = -610,175250 a. u.

Schwingungsfrequenzen				
3098 (45)	1482 (21)	1118 (1327)	485 (3)	68 (1)
3095 (3)	1468 (11)	981 (38)	343 (27)	43 (2)
3059 (46)	1441 (7)	892 (6)	328 (8)	32 (3)
2991 (80)	1269 (292)	845 (45)	250 (16)	
1715 (256)	1176 (53)	714 (11)	168 (7)	
1629 (129)	1142 (1)	702 (30)	112 (1)	

**92**Hexatetraenon-carbonsäuremethylester (**92**), C_s

E = -494,492075 a. u.

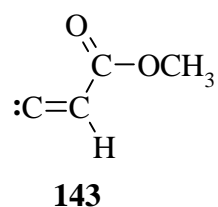
Schwingungsfrequenzen					
3101 (22)	1745 (35)	1196 (20)	819 (18)	501 (2)	190 (4)
3062 (21)	1711 (114)	1176 (32)	710 (17)	398 (16)	114 (1)
3052 (9)	1481 (8)	1142 (1)	686 (9)	354 (9)	107 (0)
2993 (33)	1468 (6)	1125 (620)	675 (11)	322 (8)	105 (1)
2261 (2044)	1442 (4)	973 (25)	592 (0)	305 (3)	39 (0)
2112 (4)	1363 (98)	878 (3)	560 (7)	237 (6)	36 (1)

Pentatrienyliden-carbonsäuremethylester (**93**), C_s

E = -381,015105 a. u.

Schwingungsfrequenzen

3131 (13)	1627 (174)	1121 (0)	687 (9)	218 (2)
3109 (20)	1491 (12)	1093 (490)	591 (1)	203 (8)
3086 (20)	1477 (10)	994 (48)	513 (0)	165 (13)
3002 (26)	1437 (13)	876 (16)	475 (4)	79 (0)
2117 (943)	1270 (341)	853 (7)	376 (3)	78 (2)
1664 (8)	1157 (6)	762 (47)	273 (12)	54 (0)

Propenyliden-carbonsäuremethylester (**143**), C_s

E = -304,982164 a. u.

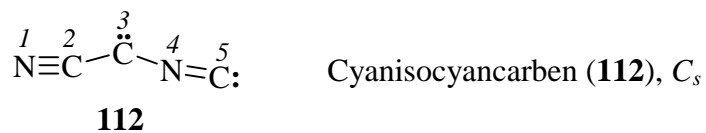
Schwingungsfrequenzen

3105 (15)	1483 (10)	967 (12)	414 (7)
3070 (20)	1470 (6)	928 (1)	287 (11)
2998 (26)	1443 (5)	801 (17)	194 (13)
2970 (28)	1178 (40)	726 (31)	161 (8)
1745 (203)	1154 (480)	582 (1)	122 (1)
1702 (236)	1143 (1)	516 (3)	86 (2)

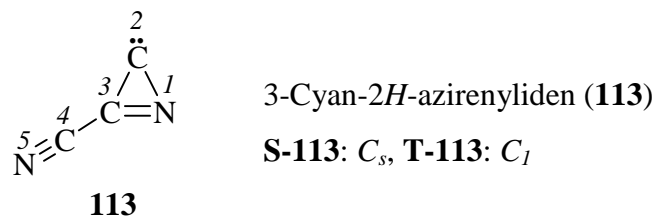
4 Dicyancarben und seine Isomere

Photoisomere von Dicyancarben

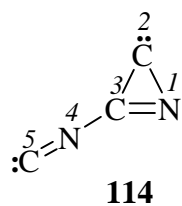
Methode: B3LYP/6-311+G*



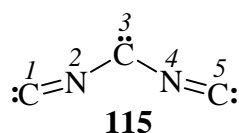
Abstand	S	T	Winkel	S	T
<i>1-2</i>	1,1684	1,1854	<i>1-2-3</i>	171,2	174,7
<i>2-3</i>	1,3775	1,3186	<i>2-3-4</i>	125,1	154,1
<i>3-4</i>	1,3051	1,2747	<i>3-4-5</i>	171,1	175,2
<i>4-5</i>	1,1988	1,2037			



Abstand	S	T	Winkel	S	T
<i>1-2</i>	1,3900	1,2411	<i>2-1-3</i>	63,3	-
<i>1-3</i>	1,3038	1,5757	<i>1-2-3</i>	55,4	72,3
<i>2-3</i>	1,4152	1,4198	<i>2-3-4</i>	157,9	155,3
<i>3-4</i>	1,3926	1,3436	<i>3-4-5</i>	178,1	175,1
<i>4-5</i>	1,1572	1,1755	<i>1-3-4</i>	-	135,4

3-Isocyan-2*H*-azirenyliden (**114**)**S-114:** C_s , **T-114:** C_1

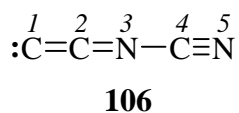
Abstand	S	T	Winkel	S	T
<i>1-2</i>	1,4012	1,2381	<i>2-1-3</i>	62,8	-
<i>1-3</i>	1,2961	1,5384	<i>1-2-3</i>	55,0	68,7
<i>2-3</i>	1,4078	1,4664	<i>2-3-4</i>	157,8	135,5
<i>3-4</i>	1,3269	1,3183	<i>3-4-5</i>	177,1	171,6
<i>4-5</i>	1,1845	1,1932	<i>1-3-4</i>	-	127,6

Diisocyanocarben (**115**), C_{2v}

Abstand	S	T	Winkel	S	T
<i>1-2</i>	1,1922	1,1999	<i>1-2-3</i>	166,8	171,4
<i>2-3</i>	1,3412	1,2963	<i>2-3-4</i>	113,1	135,1

Weitere Isomere der Zusammensetzung C_3N_2

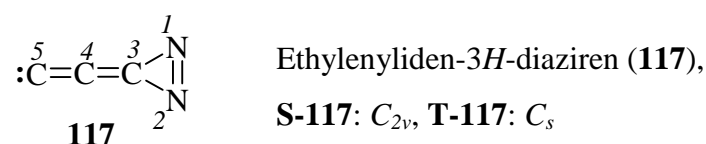
Methode: B3LYP/6-311+G*

Oxoethenyliden-cyanimin (**106**), $C_{\infty v}$

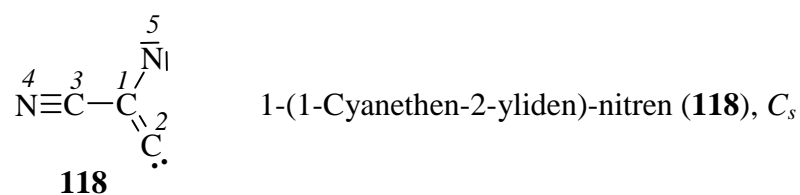
Abstand	S	T	Schwingungsfrequenzen			
			S		T	
<i>1-2</i>	1,3259	1,3255	2186 (10)	453 (13)	2161 (3)	448 (12)
<i>2-3</i>	1,2158	1,2151	2026 (1)	321 (30)	2017 (0)	317 (35)
<i>3-4</i>	1,2704	1,2710	1417 (87)	78 (16)	1413 (80)	79 (17)
<i>4-5</i>	1,1711	1,1715	796 (11)		795 (9)	



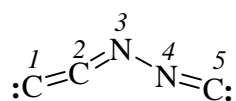
Abstand	S	T	Schwingungsfrequenzen			
			S		T	
<i>I</i> -2	1,2975	1,2960	2113 (0)	430 (3)	2104 (13)	418 (2)
2-3	1,2823	1,2828	1936 (567)	347 (1)	1903 (502)	349 (1)
3-4	1,2323	1,2290	1496 (0)	141 (20)	1470 (2)	146 (21)
4-5	1,1681	1,1738	802 (2)		803 (2)	



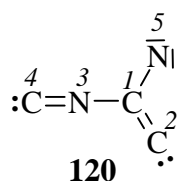
Ab.	S	T	W.	S	T	Schwingungsfrequenzen			
						S		T	
<i>I</i> -2	1,2781	1,4656	<i>I</i> -3-2	54,9	66,4	2107 (829)	499 (9)	1801 (111)	472 (9)
2-3	1,3838	1,3442	<i>I</i> -3-4	152,5	145,7	1684 (11)	491 (12)	1589 (26)	407 (108)
<i>I</i> -3	1,3838	1,3327	3-4-5	180,0	167,7	1348 (29)	181 (4)	850 (60)	186 (7)
3-4	1,3090	1,3478				977 (2)	152 (9)	625 (35)	137 (44)
4-5	1,2736	1,2822				751 (10)		557 (15)	



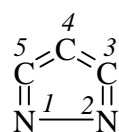
Ab.	T	Q	W.	T	Q	Schwingungsfrequenzen			
						T		Q	
<i>I</i> -2	1,3950	1,3858	2- <i>I</i> -5	115,3	125,6	2340 (0)	529 (1)	2321 (7)	570 (0)
<i>I</i> -3	1,4377	1,4511	2- <i>I</i> -3	119,8	118,6	1355 (2)	277 (18)	1244 (66)	465 (6)
<i>I</i> -5	1,3135	1,3229	<i>I</i> -3-4	178,9	180,0	1044 (25)	270 (14)	1235 (14)	298 (7)
3-4	1,1540	1,1545				796 (9)	179 (6)	842 (11)	203 (6)
						555 (3)		621 (0)	

Oxoethenyliden-isocyanimin (**119**), C_s **119**

Ab.	S	T	W.	S	T	Schwingungsfrequenzen			
						S		T	
<i>1-2</i>	1,3038	1,3220	<i>1-2-3</i>	170,4	172,4	2099 (243)	310 (1)	2078 (158)	332 (10)
<i>2-3</i>	1,2600	1,2302	<i>2-3-4</i>	120,3	142,8	1900 (609)	261 (10)	1915 (10)	290 (6)
<i>3-4</i>	1,3198	1,2760	<i>3-4-5</i>	166,7	171,2	1256 (10)	236 (15)	1363 (94)	279 (5)
<i>4-5</i>	1,1861	1,1885				882 (46)	148 (3)	829 (20)	130 (14)
						540 (0)		428 (18)	

1-(1-Isocyanethen-2-yliden)-nitren (**120**), C_s **120**

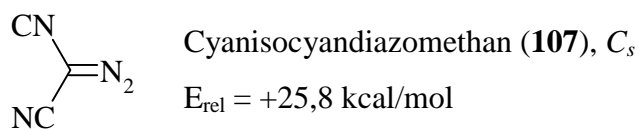
Ab.	T	Q	W.	T	Q	Schwingungsfrequenzen			
						T		Q	
<i>1-2</i>	1,4121	1,3912	<i>3-1-5</i>	125,8	115,8	2167 (270)	476 (9)	2157 (336)	538 (4)
<i>1-3</i>	1,3811	1,3954	<i>2-1-3</i>	115,3	125,7	1382 (7)	283 (17)	1251 (1)	482 (10)
<i>1-5</i>	1,2945	1,3189	<i>1-3-4</i>	178,5	179,0	1053 (20)	216 (5)	1209 (140)	226 (1)
<i>3-4</i>	1,1786	1,1776				828 (15)	156 (2)	867 (22)	172 (2)
						520 (18)		605 (3)	

1,2-Diazacyclopentatrien (**121**), C_{2v} **121**

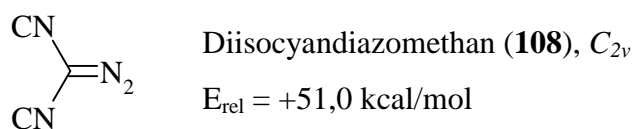
Abstand		Winkel		Schwingungsfrequenzen		
<i>1-2</i>	1,6311	<i>1-2-3</i>	88,0	1785 (428)	987 (10)	424 (0)
<i>2-3</i>	1,2760	<i>2-3-4</i>	146,7	1357 (10)	606 (29)	
<i>3-4</i>	1,3447	<i>3-4-5</i>	70,4	1304 (3)	432 (5)	
<i>3-5</i>	1,5500			1018 (5)	427 (3)	

Isomere der Zusammensetzung C₃N₄

Methode: B3LYP/6-311+G*

Bezugspunkt der Energieangaben: Dicyandiazomethan (**94**)**107**

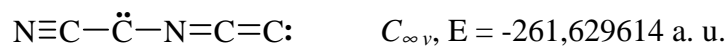
Schwingungsfrequenzen		
2325 (21)	627 (5)	169 (8)
2192 (587)	561 (3)	150 (3)
2160 (97)	525 (4)	130 (5)
1293 (11)	467 (0)	
1272 (15)	354 (2)	
688 (2)	328 (2)	

**108**

Schwingungsfrequenzen		
2177 (581)	621 (11)	165 (6)
2149 (44)	527 (6)	144 (2)
2142 (181)	453 (2)	126 (4)
1331 (0)	415 (1)	
1279 (37)	325 (0)	
711 (2)	289 (1)	

Isomere der Zusammensetzung C₄N₂

Methode: BLYP/6-31G*

**144**

Schwingungsfrequenzen		
2271 (510)	1199 (2)	431 (6)
2161 (163)	656 (0)	209 (0)
1932 (452)	454 (0)	92 (25)

**145**

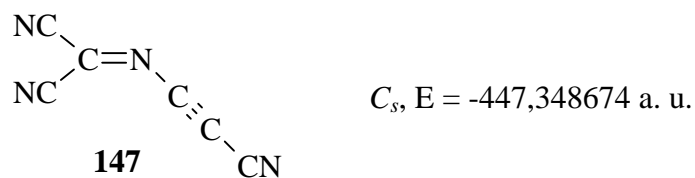
Schwingungsfrequenzen		
2320 (275)	1225 (0)	320 (0)
2021 (775)	677 (0)	193 (1)
1888 (49)	427 (1)	80 (21)

**146**

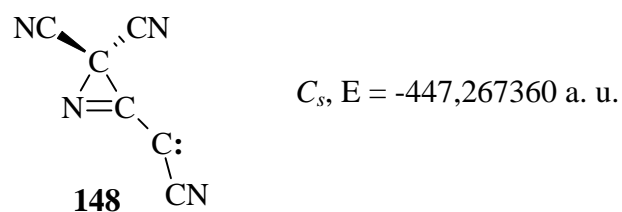
Schwingungsfrequenzen		
2305 (0)	1184 (8)	217 (0)
1982 (1442)	688 (0)	101 (32)
1807 (0)	340 (0)	50 (0)

Isomere der Zusammensetzung C₆N₄

Methode: BLYP/6-31G*



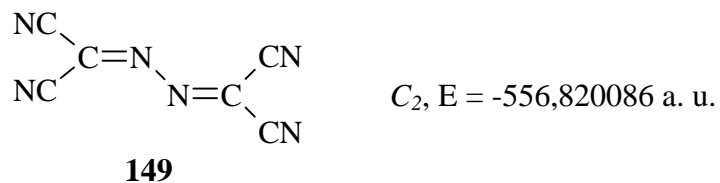
Schwingungsfrequenzen		
2250 (10)	1172 (83)	122 (5)
2223 (29)	801 (4)	68 (5)
2211 (1)	684 (7)	55 (2)
2128 (10)	506 (5)	
1515 (2)	261 (20)	
1268 (6)	257 (4)	



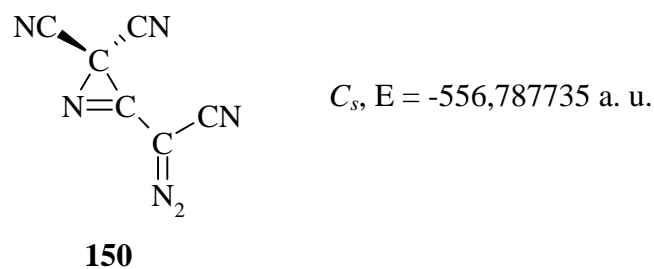
Schwingungsfrequenzen		
2227 (20)	1018 (26)	426 (132)
2220 (55)	721 (74)	376 (5)
2118 (30)	662 (13)	274 (21)
1964 (72)	632 (10)	230 (7)
1363 (41)	544 (9)	194 (10)
1117 (83)	477 (8)	

Isomere der Zusammensetzung C₆N₆

Methode: BLYP/6-31G*



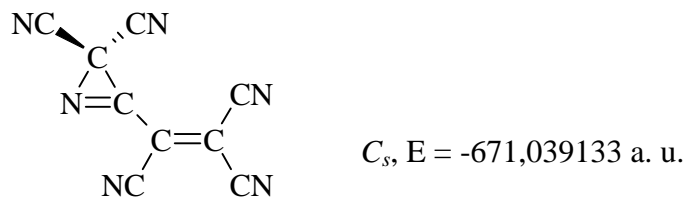
Schwingungsfrequenzen		
2254 (13)	1100 (59)	363 (4)
2236 (30)	753 (20)	275 (11)
1519 (1)	717 (7)	242 (13)
1503 (6)	667 (6)	
1188 (12)	621 (20)	
1185 (140)	469 (2)	



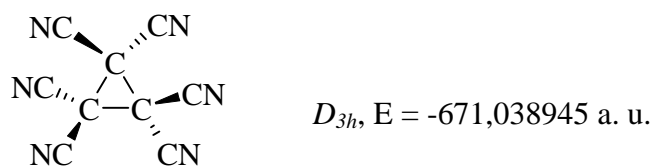
Schwingungsfrequenzen		
2243 (17)	826 (41)	235 (9)
2141 (427)	609 (7)	178 (7)
1714 (105)	555 (6)	
1256 (38)	518 (6)	
1229 (18)	436 (4)	
1125 (46)	311 (5)	

Isomere der Zusammensetzung C₉N₆

Methode: BLYP/6-31G*

**151**

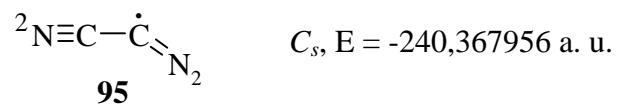
Schwingungsfrequenzen		
2258 (2)	1300 (21)	482 (2)
2251 (20)	1131 (24)	433 (2)
2232 (25)	1085 (10)	371 (2)
2227 (10)	950 (5)	237 (6)
1706 (12)	796 (39)	227 (7)
1498 (5)	538 (3)	167 (12)

**152**

Schwingungsfrequenzen	
2269 (24)	405 (6)
1082 (13)	144 (44)
919 (5)	111 (4)
666 (26)	

Cyandiazomethyl-Radikal

Methode: B3LYP/6-311+G*



Schwingungsfrequenzen

2160 (30)	485 (12)
1963 (411)	448 (1)
1421 (20)	395 (25)
845 (25)	158 (1)
567 (16)	

F LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942), 2801.
- [2] I. Norman, G. Porter, *Nature* **174** (1954), 508.
- [3] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **25** (1954), 224.
- [4] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York, 1971.
- [5] H. E. Hallam (Hrsg.), *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, John Wiley & Sons, London, 1973.
- [6] S. Cradock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
- [7] M. Moskovits, G. A. Ozin (Hrsg.), *Cryochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [8] L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [9] M. J. Almond, A. J. Downs in *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* (Hrsg.: R. J. H. Clark, R. E. Hester), Bd. 17 von *Advances in Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [10] O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* **40** (1974), 511.
- [11] I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980), 1.
- [12] R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **85** (1985), 77.
- [13] R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **85** (1985), 97.
- [14] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. Unserer Zeit* **21** (1987), 73.
- [15] G. M. Lask, R. Schlachta, V. E. Bondybey, *Chem. Unserer Zeit* **28** (1994), 241.
- [16] R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmes, M. Rodler, M. L. Tack, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 4112.
- [17] T. Ogata, Y. Ohshima, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 3593.
- [18] Y. Ohshima, Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.* **153** (1992), 627.
- [19] R. Janoschek, *Sulfur Rep.* **21** (1999), 373.
- [20] K. v. Baczko (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff C1*, 8. Aufl., S. 102, VCH Weinheim/Bergstraße 1970.
- [21] M. E. Jacox, D. E. Milligan, N. G. Moll, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 3734.
- [22] C. Devillers, D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **49** (1971), 2839.

- [23] V. M. Donnelly, W. M. Pitts, J. R. McDonald, *Chem. Phys.* **49** (1980), 289.
- [24] W. M. Pitts, V. M. Donnelly, A. P. Baronavski, J. R. McDonald, *Chem. Phys.* **61** (1981), 451.
- [25] W. M. Pitts, V. M. Donnelly, A. P. Baronavski, J. R. McDonald, *Chem. Phys.* **61** (1981), 465.
- [26] M. Umemoto, H. Shinohara, N. Nishi, *J. Photochem.* **20** (1982), 277.
- [27] W. Bauer, R. Meuser, K. H. Becker, *J. Photochem.* **24** (1984), 99.
- [28] C. Yamada, H. Kanamori, H. Horiguchi, S. Tsuchiya, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 2573.
- [29] C. E. M. Strauss, S. H. Kable, G. K. Chawla, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 1837.
- [30] D. J. Anderson, R. N. Rosenfeld, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 7857.
- [31] V. Zengin, B. J. Persson, K. M. Strong, R. E. Continetti, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 9740.
- [32] G. R. Smith, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 4592.
- [33] M. Ohishi, H. Suzuki, S. Ishikawa, C. Yamada, H. Kanamori, N. Kaifu, W. M. Irvine, R. D. Brown, P. D. Godfrey, N. Kaifu, *Astrophys. J.* **380** (1991), L39.
- [34] R. L. DeKock, W. Weltner Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971), 7106.
- [35] H. E. Matthews, W. M. Irvine, P. Friberg, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *Nature* **310** (1984), 125.
- [36] R. D. Brown, F. W. Eastwood, P. S. Elmes, P. D. Godfrey, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983), 6496.
- [37] R. D. Brown, D. E. Pullin, E. H. N. Rice, M. Rodler, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 7877.
- [38] R. F. C. Brown, P. D. Godfrey, S. C. Lee, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985), 6373.
- [39] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990), 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990), 905.
- [40] P. Botschwina, H. P. Reisenauer, *Chem. Phys. Lett.* **183** (1991), 217.
- [41] D. McNaughton, D. McGilvery, F. Shanks, *J. Mol. Spectrosc.* **149** (1991), 458.
- [42] G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **100** (1988), 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988), 566.
- [43] R. J. Van Zee, G. P. Smith, W. Weltner Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988), 609.
- [44] G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991), 4469.
- [45] D. Kalembe, *geplante Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen.

- [46] Y. Ohshima, Y. Endo, T. Ogata, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 1493.
- [47] N. Moazzen-Ahmadi, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 6343.
- [48] K. v. Baczko (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff C1*, 8. Aufl., S. 285, VCH Weinheim/Bergstraße 1970.
- [49] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, *Liebigs Ann.* **1996**, 303.
- [50] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **108** (1996), 1800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 1696.
- [51] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **4** (1998), 2550.
- [52] H. S. Han, K. Kim, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **418** (1997), 1.
- [53] M. D. Brookes, A. R. W. McKellar, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998), 365.
- [54] J. A. Berson, D. M. Birney, W. P. Dailey III, J. F. Liebman in *Molecular Structure and Energetics, Vol. 6, Ethylenedione: Its Ions and Analogues* (J. F. Liebman, A. Greenberg, Hrsg.), S. 392, VCH Publishers, Weinheim/Bergstraße, 1988.
- [55] O. Diels, B. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39** (1906), 689.
- [56] O. Diels, G. Meyerheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907), 355.
- [57] K. v. Baczko (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff C1*, 8. Aufl., S. 75, VCH Weinheim/Bergstraße 1970.
- [58] T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **86** (1974), 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974), 491.
- [59] A. V. Burenin, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov, S. M. Shapin, *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979), 181.
- [60] D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **102** (1990), 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990), 908.
- [61] R. Janoschek, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232** (1991), 147.
- [62] A. Ulrich, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1992.
- [63] F. Holland, M. Winnewisser, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* **130** (1988), 470.
- [64] D. Koschel (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff D5*, 8. Aufl., S. 2, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 1977.
- [65] H. E. Matthews, J. M. MacLeod, N. W. Broten, S. C. Madden, P. Friberg, *Astrophys. J.* **315** (1987), 646.
- [66] D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 628.
- [67] M. Winnewisser, J. Christiansen, *J. Chem. Phys. Lett.* **1976**, 270.

- [68] H. Bock, R. Dammel, D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 7844.
- [69] J. Schrot, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1992.
- [70] G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **124** (1991), 2617.
- [71] G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **124** (1991), 2613.
- [72] D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 48.
- [73] B. Lee, S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998), 171.
- [74] Y. Hirahara, H. Suzuki, S. Yamamoto, K. Kawaguchi, N. Kaifu, M. Ohishi, S. Takano, S. Ishikawa, A. Masuda, *Astrophys. J.* **394** (1992), 539.
- [75] D. Koschel (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff D4*, 8. Aufl., S. 7, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 1977.
- [76] E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **88** (1988), 391.
- [77] K. J. Klabunde, E. K. Moltzen, K. Voska, *Phosphorus, Sulfur and Silica* **43** (1989), 47.
- [78] S. Saito, K. Kawaguchi, S. Yamamoto, M. Ohishi, H. Suzuki, N. Kaifu, *Astrophys. J.* **317** (1987), L115.
- [79] D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **122** (1989), 1803.
- [80] N. Kaifu, H. Suzuki, M. Ohishi, T. Miyawi, S. Ishikawa, T. Kasuga, M. Morimoto, S. Saito, *Astrophys. J.* **317** (1987), L111.
- [81] S. Seeger, P. Botschwina, J. Flügge, H. P. Reisenauer, G. Maier, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **303** (1994), 213.
- [82] Y. Hirahara, Y. Ohshima, Y. Endo, *Astrophys. J.* **408** (1993), L113.
- [83] S. Wlodek, D. K. Bohme, E. Herbst, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **235** (1988), 493.
- [84] Y. Kasai, K. Obi, Y. Ohshima, Y. Hirahara, Y. Endo, K. Kawaguchi, A. Murakami, *Astrophys. J.* **410** (1993), L45.
- [85] M. B. Bell, L. W. Avery, A. Feldman, *Astrophys. J.* **417** (1993), L37.
- [86] S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **268** (1997), 69.
- [87] D. Koschel (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff D4*, 8. Aufl., S. 31, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 1977.
- [88] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990), 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990), 1464.
- [89] D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **100** (1988), 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988), 1337.

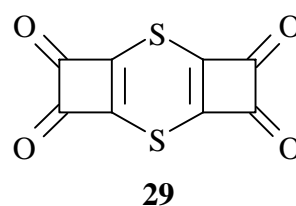
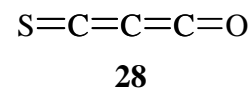
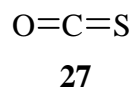
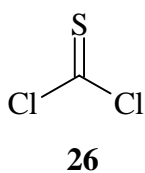
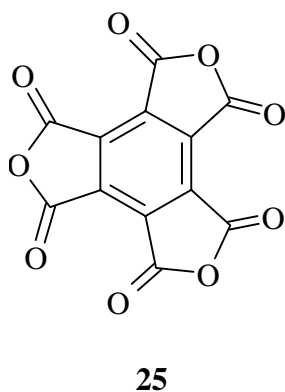
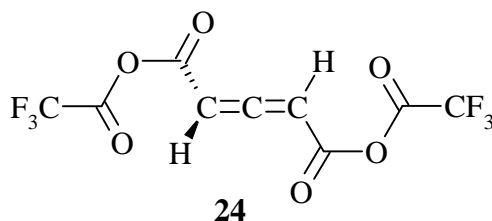
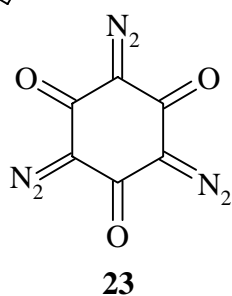
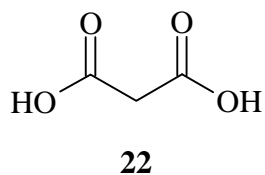
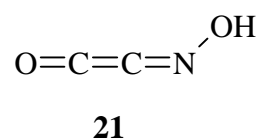
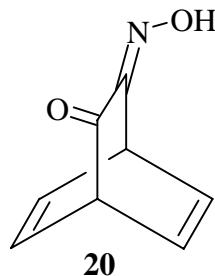
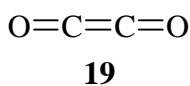
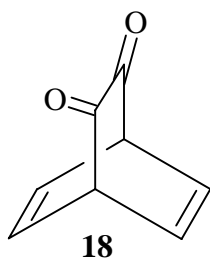
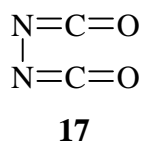
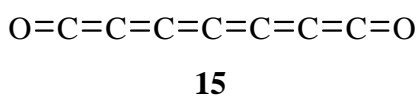
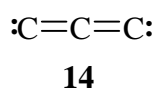
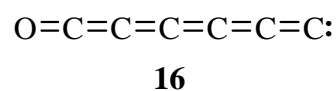
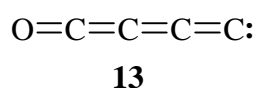
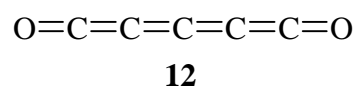
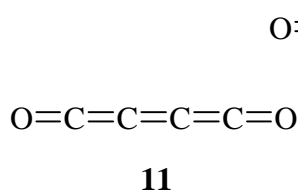
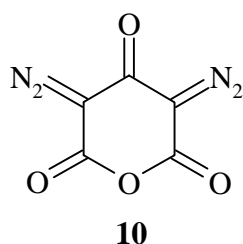
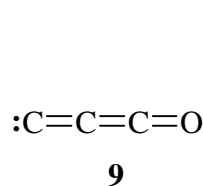
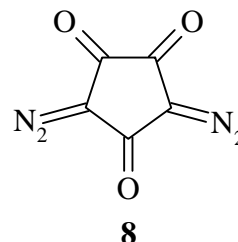
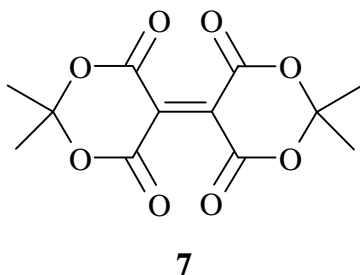
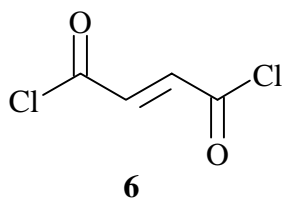
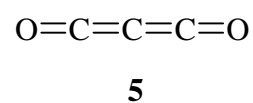
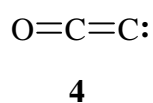
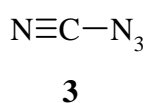
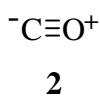
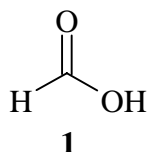
- [90] C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. Macfarlane, J. Chuche, J. C. Pommelet, A. B. Cheikh, M. Plisnier, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 3130.
- [91] R. B. Bohn, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 6452.
- [92] N. L. Ma, M. W. Wong, *Angew. Chem.* **110** (1998), 3587.
- [93] B. V. Lengyel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893), 2960.
- [94] D. Koschel (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff D4*, 8. Aufl., S. 1, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 1977.
- [95] G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **123** (1990), 1753.
- [96] D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **123** (1990), 2069.
- [97] K. Kim, B. Lee, S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **297** (1998), 65.
- [98] L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* **95** (1815), 175.
- [99] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **100** (1988), 998.
- [100] F. Stroh, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989), 21.
- [101] F. Stroh, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, H. P. Reisenauer, G. Maier, S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.* **160** (1989), 105.
- [102] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* **104** (1992), 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992), 1218.
- [103] C. Moureau, J. C. Borgrad, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5** (1909), 846.
- [104] C. Moureau, J. C. Borgrad, *Ann. Chim. (Paris)* **14** (1920), 47.
- [105] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **105** (1993), 1390.
- [106] M. B. Bell, P. A. Feldman, M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **483** (1997), L61.
- [107] M. Winnewisser, *Chem. Unserer Zeit* **18** (1984), 1.
- [108] A. M. Smith, G. Schallmoser, A. Thoma, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1776.
- [109] C. Bartel, P. Botschwina, H. Bürger, A. Guarnieri, Ä. Heyl, A. Huckauf, D. Lentz, T. Merzliak, E. B. Mkadmi, *Angew. Chem.* **110** (1998), 3036.
- [110] R. Kolos, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999), 247.
- [111] D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 3149.
- [112] D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. J. Comefor, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 756.
- [113] E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 2075.
- [114] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 2850.

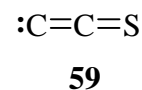
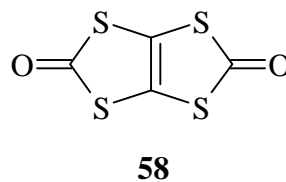
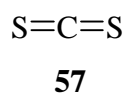
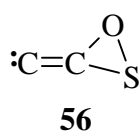
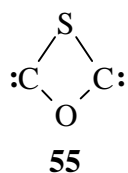
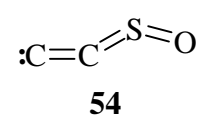
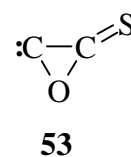
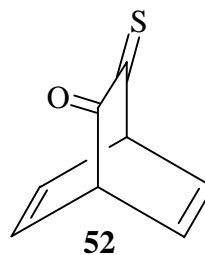
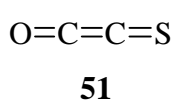
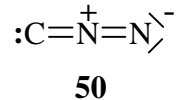
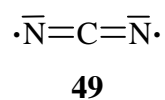
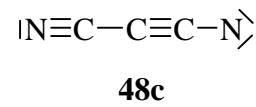
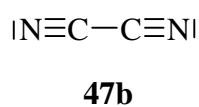
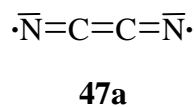
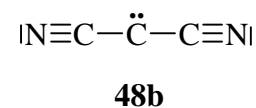
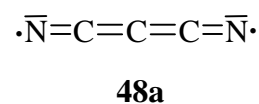
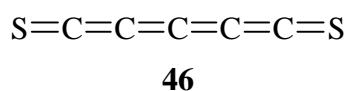
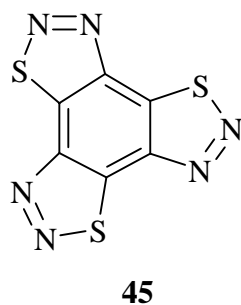
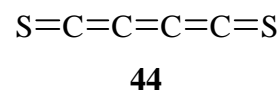
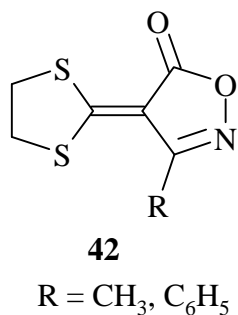
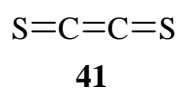
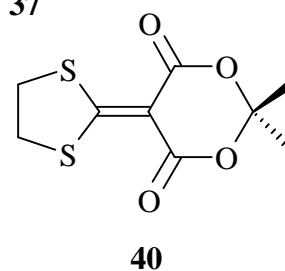
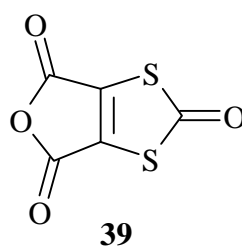
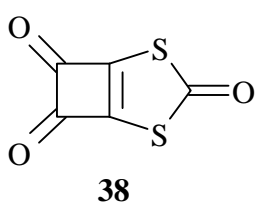
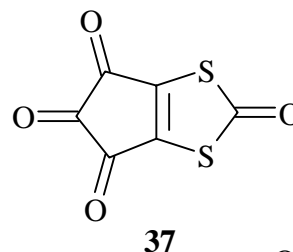
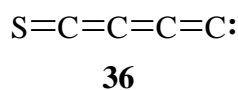
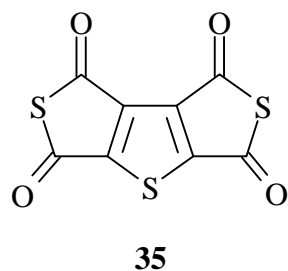
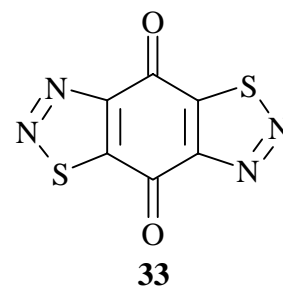
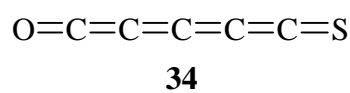
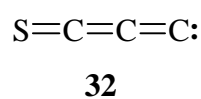
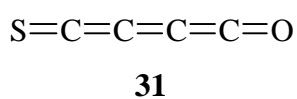
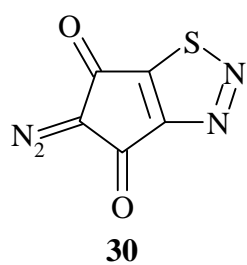
- [115] A. M. Smith, C. Engel, A. Thoma, G. Schallmoser, B. E. Wurfel, V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **184** (1994), 233.
- [116] D. Forney, P. Freivogel, J. Fulara, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 1510.
- [117] B. Röther, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1995.
- [118] R. Ruppel, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996.
- [119] A. A. Korkin, A. Balkova, R. J. Bartlett, R. J. Boyd, P. v. Rague Schleyer, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 5702.
- [120] J. Overend in *Infrared Spectra and Molecular Structure* (Hrsg.: M. Davies), S. 352, American Elsevier, New York, 1963.
- [121] H. Suzuki, N. Kaifu, T. Miyaji, M. Morimoto, M. Ohishi, S. Saito, *Astrophys. J.* **282** (1984), 197.
- [122] S. Yamamoto, S. Saito, K. Kawaguchi, Y. Chikada, H. Suzuki, N. Kaifu, S. Ichikawa, M. Ohishi, *Astrophys. J.* **361** (1990), 318.
- [123] Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 3714.
- [124] H. Takeuchi, M. Tasumi, *J. Mol. Spectrosc.* **90** (1981), 116.
- [125] S. Senger, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1997.
- [126] R. J. Donovan, C. Fotakis, A. Hopkirk, C. B. McKendrick, A. Torre, *Can. J. Chem.* **61** (1983), 1023.
- [127] R. C. DeSelms, C. J. Fox, R. C. Riordan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 781.
- [128] A. H. Schmidt, A. Aiméne, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 754.
- [129] D. Eggerding, R. West, *J. Org. Chem.* **41** (1976), 3904.
- [130] G. Maier, C. Lautz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 769.
- [131] R. D. Brown, D. McNaughton, K. G. Dyall, *Chem. Phys.* **119** (1988), 189.
- [132] R. Rudnik, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996.
- [133] F. Eastwood, R. D. Brown, K. J. Coulston, D. McNaughton, persönliche Mitteilung.
- [134] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *Chem. Phys. Lett.* **158** (1989), 540.
- [135] P. Botschwina, J. Flügge, P. Sebald, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 9755.
- [136] H. D. Scharf, W. Küsters, *Chem. Ber.* **105** (1972), 564.
- [137] E. I. DuPont de Nemours & Co. (Erf. E. K. Mellingboe, L. R. Melby), *Amer. Pat.* 2816287 (10.12.1957), zitiert in *Chem. Abstr.* **52** (1958), 12899 g.
- [138] E. LeGoff, *J. Org. Chem.* **29** (1964), 2064.
- [139] H. D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen, W. Droste, *Chem. Ber.* **105** (1972), 554.
- [140] N. Piétri, T. Chiavassa, A. Allouche, J. P. Aycard, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 1093.
- [141] L. N. Shen, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 5115.

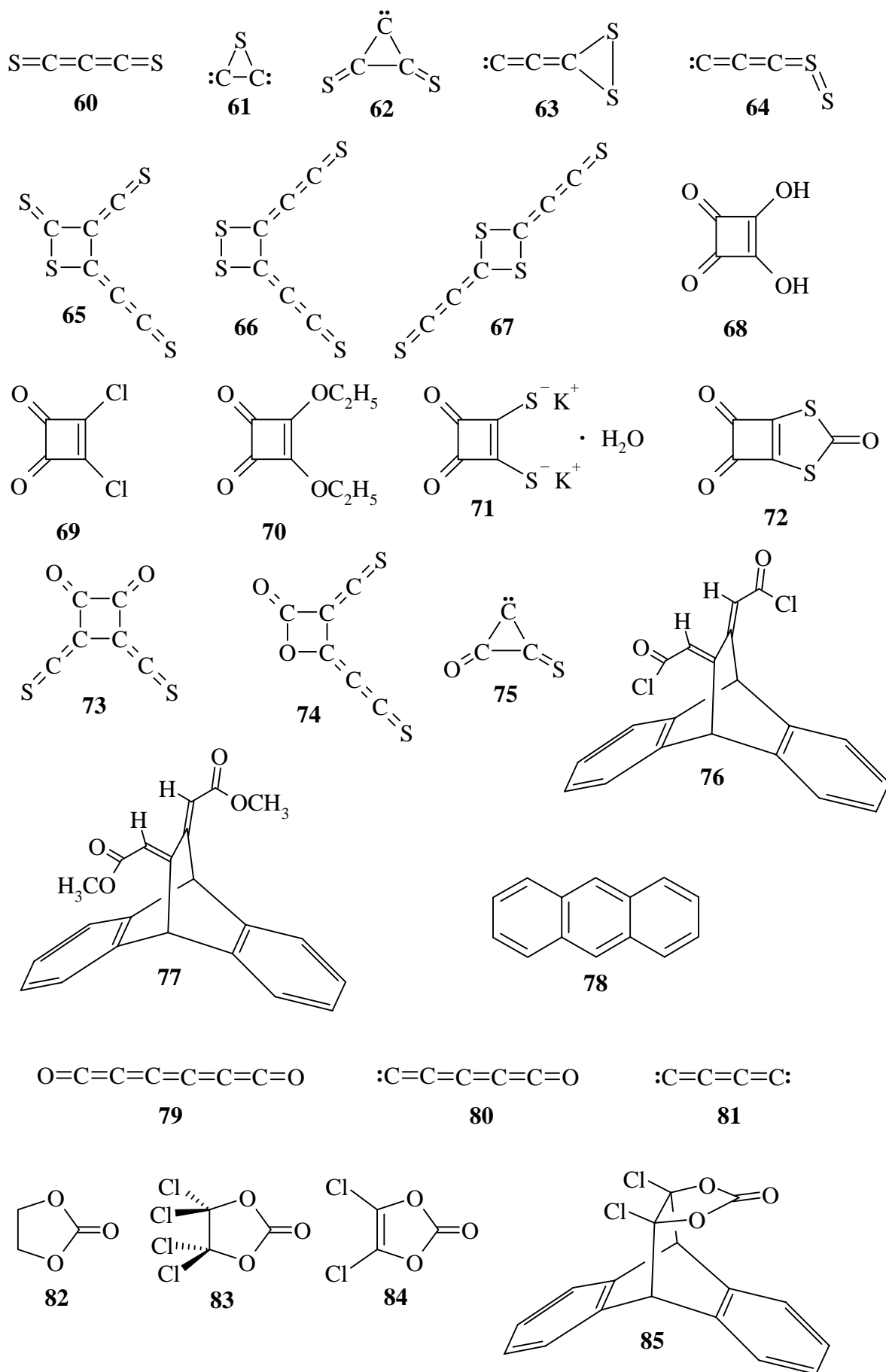
- [142] L. Andrews, R. T. Arlinghaus, G. L. Johnson, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 6347.
- [143] N. Fourati, B. Silvi, J. P. Perchard, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 4737.
- [144] A. R. Forrester, J. S. Sadd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1982**, 1273.
- [145] W. H. Smith, G. E. Leroi, *Spectrochim. Acta* **25A** (1969), 1917.
- [146] I. R. Dunkin, A. McCluskey, *Spectrochim. Acta* **50A** (1994), 209.
- [147] E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 652.
- [148] E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966), 1979.
- [149] E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967), 1454.
- [150] A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* **60** (1970), 5267.
- [151] H. Strub, C. Strehler, J. Streith, *Chem. Ber.* **120** (1987), 355.
- [152] K. Friedrich, J. Rieser, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 641.
- [153] K. Friedrich, J. Rieser, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 648.
- [154] K. Friedrich, J. Rieser, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 666.
- [155] K. K. Majid, B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron* **52** (1996), 5149.
- [156] A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 3443.
- [157] R. C. Duty, B. V. Pepich, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980), 1261.
- [158] T. L. Cairns, R. H. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGreer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, C. W. Theobald, H. E. Winberg, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958), 2775.
- [159] J. S. Swenson, D. J. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 1394.
- [160] J. E. Gano, S. E. Rowan, *J. Org. Chem.* **52** (1987), 4608.
- [161] R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 13.
- [162] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 1333.
- [163] J. Farràs, S. Olivella, A. Solé, J. Vilarrasa, *J. Comput. Chem.* **7** (1986), 428.
- [164] P. H. Mueller, N. G. Rondan, K. N. Houk, J. F. Harrison, D. Hooper, B. H. Willen, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 5049.
- [165] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968), 1485.
- [166] J. F. Olsen, L. Burnelle, *Tetrahedron* **25** (1969), 5451.
- [167] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Rademacher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1957.
- [168] A. Furlan, H. A. Scheld, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **282** (1998), 1.
- [169] K. Torssell, K. Dahlqvist, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962), 346.
- [170] E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **30** (1965), 4198.
- [171] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 3504.
- [172] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **98** (1986), 829.

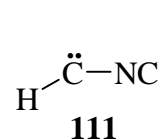
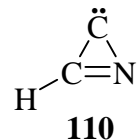
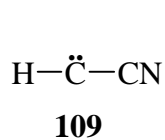
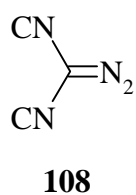
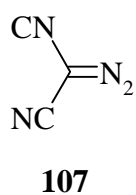
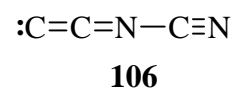
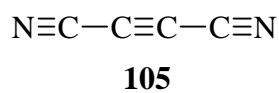
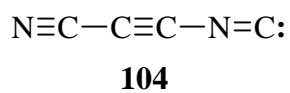
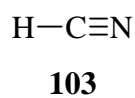
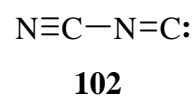
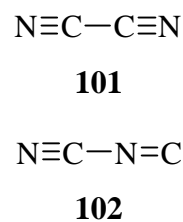
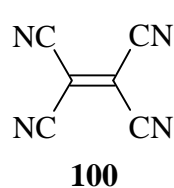
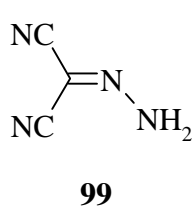
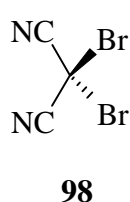
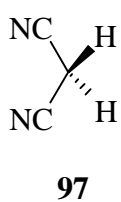
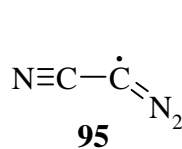
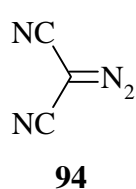
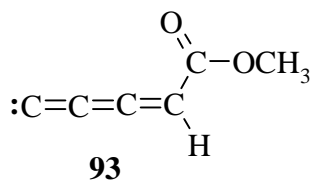
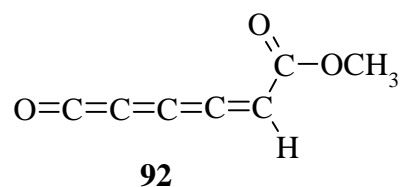
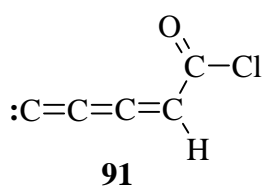
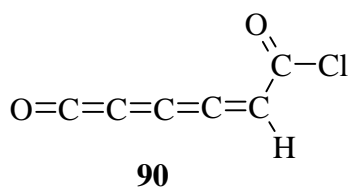
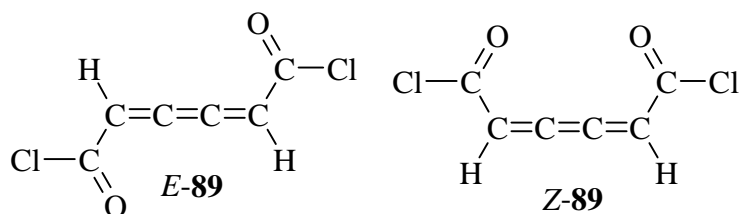
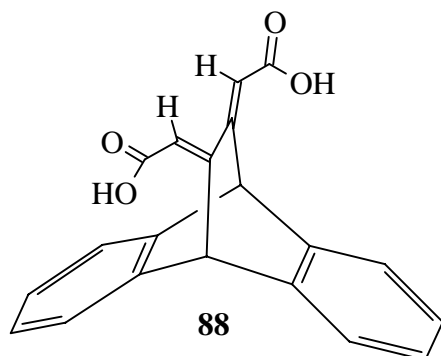
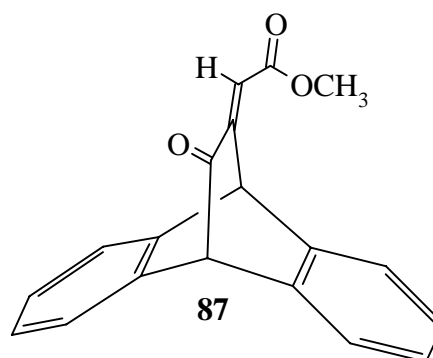
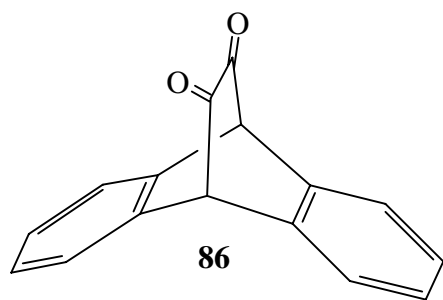
- [173] J. Endres, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, 1999.
- [174] S. Nunziante Cesaro, B. Martini, L. Bencivenni, M. Spoliti, M. Maltese, *Spectrochim. Acta* **36A** (1980), 165.
- [175] L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Underwood, W. K. Li, *Pure & Appl. Chem.* **58** (1986), 75.
- [176] Gaussian 94 (Revision D.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [177] Gaussian 98 (Revision A.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

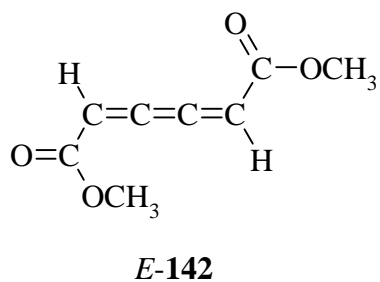
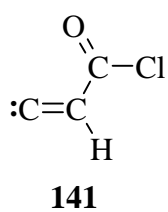
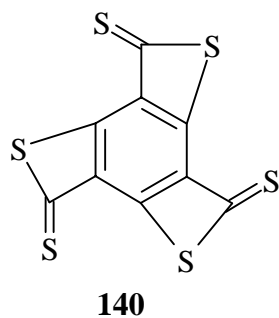
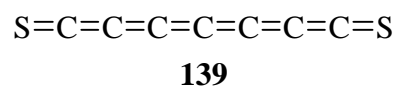
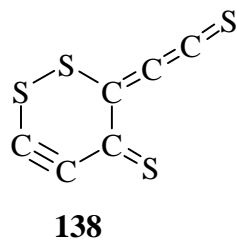
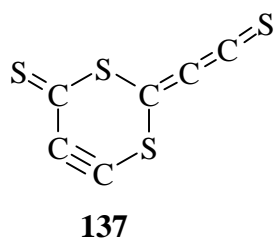
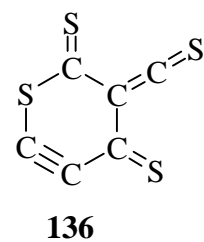
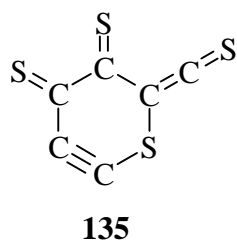
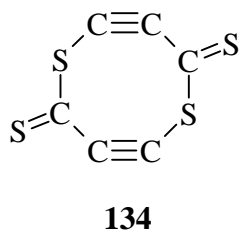
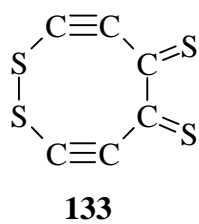
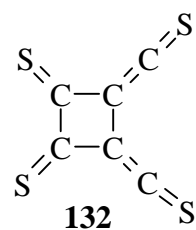
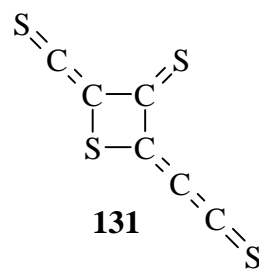
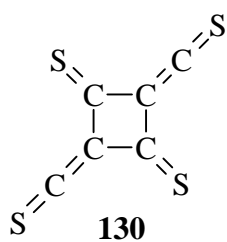
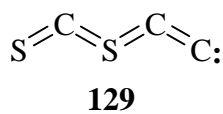
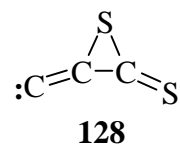
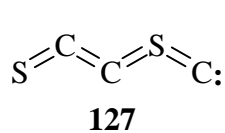
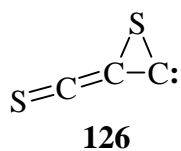
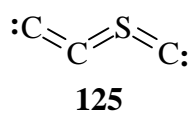
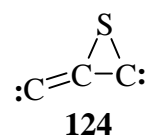
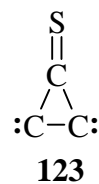
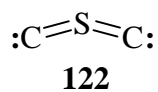
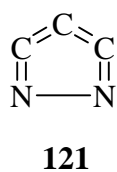
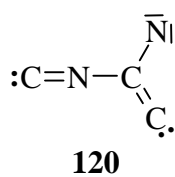
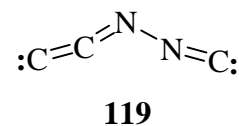
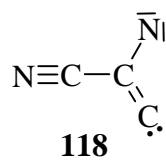
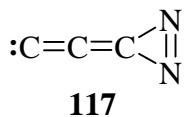
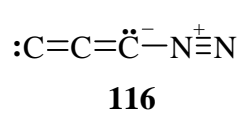
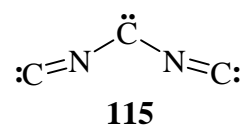
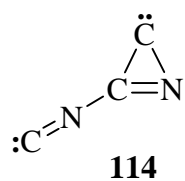
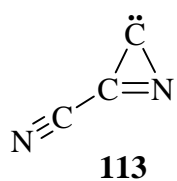
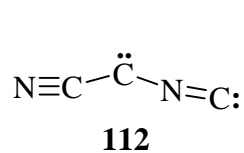
G FORMELVERZEICHNIS

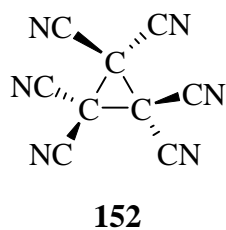
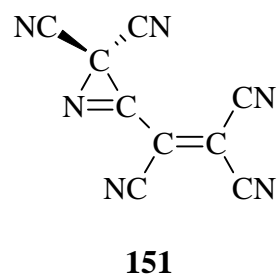
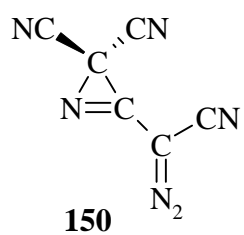
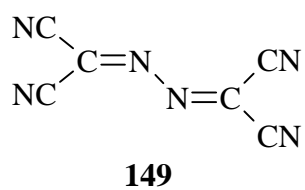
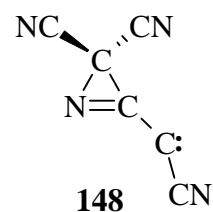
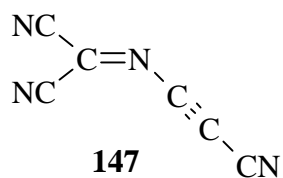
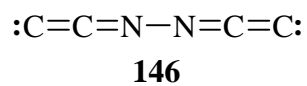
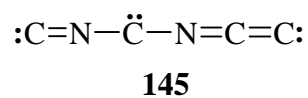
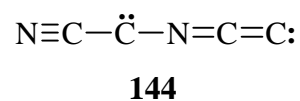
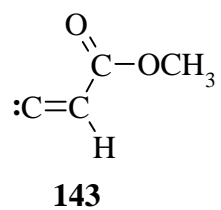
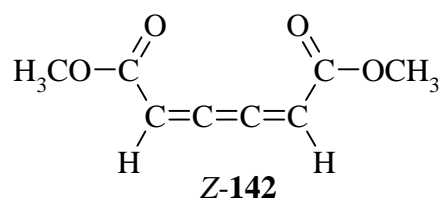












Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Ruppel, *Angew. Chem.* **109** (1997), 1972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997), 1862.

G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Ruppel, *Sulfur Rep.* **21** (1999), 335.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Juni 1999 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, danke ich für die sehr interessante Themenstellung und die stets gewährte Unterstützung durch zahlreiche Diskussionen und Anmerkungen.

Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer gebührt großer Dank für viele gute Anregungen und für den unermüdlichen Einsatz bei der Überwindung aller matrixspektroskopischen Schwierigkeiten, die im Verlauf der Arbeit aufgetreten sind.

Den Mitstreitern im Arbeitskreis – insbesondere dem Matrixteam – sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den konstruktiven Ideenaustausch gedankt.

Frau Dr. Ulrike Wagner danke ich herzlich für die kritische und professionelle Durchsicht des Manuskripts.

Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter, ohne deren Unterstützung mein Chemie-Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Instituts für Organische Chemie sowie all jenen bedanken, die innerhalb und außerhalb der Universität zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ohne hier namentlich erwähnt worden zu sein.

Im Gedenken an meinen Vater.